

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



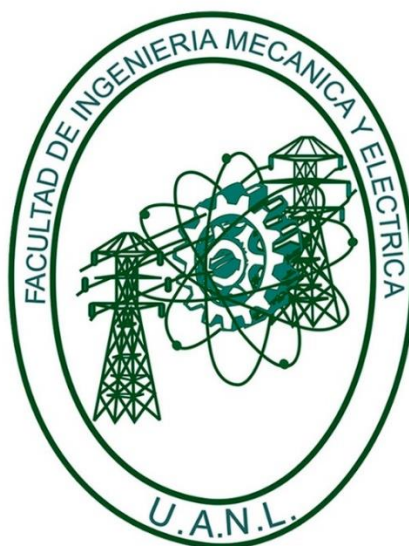
**OBTENCIÓN DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)
PARCIALMENTE EXFOLIADO Y SU APLICACIÓN COMO PLATAFORMA
LIBRE DE METAL PARA SERS**

POR
LAURA PATRICIA RIVERA ROSAS

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN NOVIEMBRE, 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**OBTENCIÓN DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)
PARCIALMENTE EXFOLIADO Y SU APLICACIÓN COMO PLATAFORMA
LIBRE DE METAL PARA SERS**

POR

LAURA PATRICIA RIVERA ROSAS

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN NOVIEMBRE, 2020



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "OBTENCIÓN DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ($g-C_3N_4$) PARCIALMENTE EXFOLIADO Y SU APLICACIÓN COMO PLATAFORMA LIBRE DE METAL PARA SERS", realizada por el alumno LAURA PATRICIA RIVERA ROSAS, con número de matrícula 1525541, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES.

El Comité de Tesis

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Director

Dra. Sofia Vázquez Rodríguez
Revisor

Dra. Alejandra García García
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



054

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Noviembre de 2020

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para poder llevar a cabo mis estudios de maestría.

A mi asesor de tesis, la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, por su enseñanza y soporte brindado en todo momento durante la realización del proyecto.

Al CIIDIT y a la FIME por el apoyo en brindar la infraestructura necesaria para llevar a cabo el proyecto de investigación.

A la Dra. Nora García por su apoyo en la caracterización por Raman y Difracción de Rayos X. Al Dr. Josué Aguilar por su apoyo en la caracterización de muestras mediante Difracción de Rayos X de ángulo rasante. Al Dr. Ulises Matías García Gómez y a la Lic. Ophélie Thousan por su apoyo en la caracterización de las muestras por FTIR.

Al Dr. David Avellaneda por sus consejos, apoyo y enseñanzas en el campo de la investigación.

A la M.C. Ilse Novoa y M.C. Paloma Jiménez por compartir sus experiencias y por la ayuda brindada.

A mis amigos y compañeros de laboratorio: Celia Aguilar, Alexis Villalobos, Dulce Carrasco, Paulina Núñez, Lucero Mancilla, Raúl Gutiérrez, Giovanni Pérez, Esduardo Silvestre y Sreed Sharma por toda su ayuda y consejos.

A mi familia por todo su apoyo y amor incondicional.

¡Gracias!

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la obtención de nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) parcialmente exfoliado por medio de la exfoliación mecánica de alto esfuerzo de corte. El bulk g-C₃N₄ se obtuvo mediante el tratamiento térmico de la melamina. La exfoliación del g-C₃N₄ se llevó a cabo en dispersión en medio acuoso y se estudió en función del tiempo de tratamiento mecánico. Los materiales obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento mecánico fueron analizados por difracción de rayos X (XRD), con el cual se corroboró que el material fue exitosamente exfoliado. Los estudios por espectroscopía infrarroja (FTIR) y Raman mostraron que no hubo cambio en la estructura química del material significativamente. La morfología de las muestras se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) y permitió observar que conforme aumentó el tiempo de tratamiento mecánico las partículas fueron cada vez más pequeñas, y se observó un mayor número de láminas aisladas. Los resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM) corroboraron la presencia de láminas exfoliadas y otras con pocas capas. El estudio de la composición química de la superficie se realizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las propiedades ópticas fueron determinadas mediante espectrofotometría de UV-Vis, el band gap entre el bulk y el material parcialmente exfoliado mostró un incremento de 2.53 eV a 2.63 eV indicando un efecto de confinamiento cuántico. Se obtuvo el espectro de fotoluminiscencia de FL g-C₃N₄ y se observó el máximo de emisión de luz a 438 nm. Finalmente, los estudios mostraron que el tiempo óptimo para lograr una exfoliación parcial del g-C₃N₄ fue de 25 min. Se llevó a cabo el depósito electroforético de FL g-C₃N₄ sobre vidrio conductor (FTO) para la obtención de películas y llevar a cabo el estudio del desempeño como sustrato para la dispersión Raman de superficie mejorada (SERS, por sus siglas en inglés). La película realizada por la técnica de depósito electroforético se caracterizó por espectroscopía Raman, espectrofotometría UV-Vis, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de

rayos X (XPS). Para el estudio SERS se probaron varios colorantes, sin embargo, el que mostró mejor detección fue el azul de metileno. Dicho estudio mostró un factor de mejoramiento de 10^2 y con un límite de detección de 10^{-6} M.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Sensores ópticos químicos.....	1
1.2 Dispersión Raman de superficie mejorada (SERS).....	2
1.3 Nitruro de carbono grafítico (g-C ₃ N ₄).....	6
1.3.1 Aplicaciones del g-C ₃ N ₄	8
1.3.2 Métodos de obtención de FL g-C ₃ N ₄	8
1.4 Justificación.....	14
1.5 Hipótesis.....	15
1.6 Objetivos.....	15
1.6.1 Objetivos específicos.....	15
1.6.2 Objetivos generales.....	15
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
2.1 Síntesis de bulk g-C ₃ N ₄	17
2.2 Preparación de FL g-C ₃ N ₄	17
2.3 Preparación de las películas de FL g-C ₃ N ₄	18
2.4 Caracterización.....	19
2.4.1 Difracción de rayos X.....	19
2.4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	19
2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	20
2.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	20
2.4.5 Espectrofotometría UV-Vis.....	21
2.4.6 Fotoluminiscencia.....	21
2.4.7 Espectroscopía Raman.....	21
2.4.8 Espectroscopía infrarroja.....	22
2.5 Estudio SERS.....	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	24
3.1 Obtención del g-C ₃ N ₄ y FL g-C ₃ N ₄	24

3.2 Caracterización morfológica y estructural del g-C ₃ N ₄ y FL g-C ₃ N ₄	27
3.3 Estructura química del g-C ₃ N ₄ y FL g-C ₃ N ₄	31
3.4 Estudio de las propiedades ópticas del g-C ₃ N ₄ y FL g-C ₃ N ₄	37
3.5 Caracterización de las películas de FL g-C ₃ N ₄ depositadas sobre FTO mediante electroforesis.....	42
3.6 Estudio del desempeño de las películas de FL g-C ₃ N ₄ depositadas sobre FTO mediante electroforesis como sustratos para SERS libre de metal.....	47
 4. CONCLUSIONES.....	 49
5. RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO.....	50
6. BIBLIOGRAFÍA.....	51
7. ÍNDICE DE FIGURAS.....	57
8. NOMENCLATURA.....	59
9. APÉNDICE.....	60

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Sensores ópticos químicos

Los sensores químicos son dispositivos que pueden entregar en tiempo real información de la presencia de compuestos o iones en muestras [1].

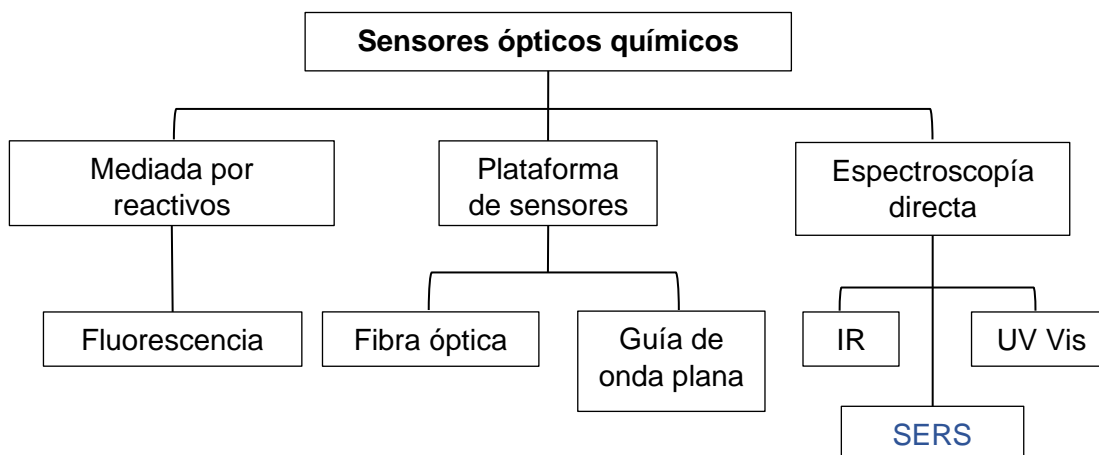


Figura 1. Diagrama de clasificación de sensores químicos.

Los sensores químicos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- La detección mediada por reactivos, la cual comprende el uso de un reactante para obtener una respuesta óptica conveniente ya sea absorbancia o fluorescencia. Dicha detección se llega a dar debido al monitoreo de una respuesta óptica de una especie o reactivo intermedio cuya respuesta se modula por la presencia del analito.

- La plataforma de sensores que son activados por fluorescencia para la cual es necesaria la adición de moléculas indicadoras fluorescentes a la plataforma de una fibra de vidrio. Esto se logra reemplazando el revestimiento de la fibra en una parte de su longitud con una matriz sólida que contenga el compuesto fluorescente. La otra se basa en absorción de luz, que pueden ser de naturaleza colorimétrica o espectroscópica. Los primeros se basan en la detección de un cambio de color inducido por el analito en el material del sensor, mientras que los sensores basados en la absorción espectroscópica se basan en la detección del analito al sondear su absorción molecular intrínseca.
- Espectroscopía directa, el cual abarca la fluorescencia, absorción (IR, UV), y SERS. Consiste en la adquisición del espectro característico del analito y la intensidad del espectro está relacionada con la concentración del analito en el medio. La técnica de SERS presenta ventajas sobre las otras dos técnicas espectroscópicas, entre ellas se encuentra que puede ofrecer información exacta de la molécula a analizar, además que no requiere de una preparación especial ya que no afecta el solvente o muestra de estudio.

1.2 Dispersión Raman de superficie mejorada (SERS)

La espectroscopía es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Los métodos espectroscópicos se basan ya sea en absorción, emisión, fluorescencia o dispersión. La espectroscopía Raman es una técnica de dispersión, y se lleva a cabo cuando una radiación monocromática incide sobre la muestra y se dispersa en todas direcciones después de su interacción con las moléculas (lo cual produce su vibración). Cuando esta radiación dispersada tiene una frecuencia que es igual a la frecuencia de la radiación incidente se constituye la dispersión de Rayleigh. Por otro lado, la luz dispersa que tiene una frecuencia diferente a la de la luz incidente (dispersión inelástica) se utiliza para construir el espectro Raman.

Cuando la frecuencia de la radiación incidente es más alta que la frecuencia de la radiación dispersada, las líneas de Stokes aparecen en el espectro Raman; pero cuando la frecuencia de la radiación incidente es menor que la frecuencia de la radiación dispersa, aparecen líneas anti-Stokes. Sin embargo, uno de los problemas a enfrentar en esta técnica es la baja sensibilidad que presenta cuando la concentración del analito es mínima [2].

SERS es una herramienta que ayuda a amplificar la señal Raman cuando se detecta una molécula a muy baja concentración, dicho aumento en la señal depende de la interacción que exista entre el analito y el sustrato. En 1974 Fleischmann *et al.* observaron una señal de alta intensidad Raman de piridina adsorbida en una superficie rugosa de electrodo de plata [3], a partir de ese momento se empezó a mostrar interés en la investigación de metales nobles como aplicación en sustratos SERS. Tiempo después se investigaron los semiconductores como sustratos, cuando Yamada *et al.*, en 1983, utilizaron NiO como sustrato SERS para la detección de piridina [4], y años más tarde estudiaron el TiO₂ [5]. Posteriormente, otros tipos de semiconductores se fueron estudiando para dicha aplicación teniendo un factor de mejoramiento del orden de 10⁶ y también se incorporó a dichos estudios el grafeno como material libre de metal [6].

Debido a que se ha demostrado que es una técnica que ofrece alta sensibilidad, selectividad y alta respuesta en la detección de analitos químicos y biológicos a bajas concentraciones, se ha empleado en las investigaciones de reacciones (bio) químicas, diagnóstico clínico e inspección ambiental, alimentaria e industrial [7].

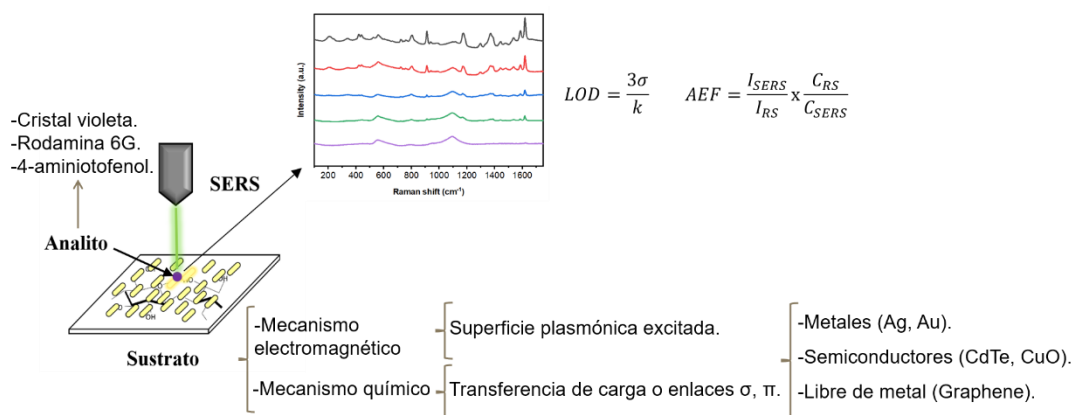


Figura 2. Esquema representativo de la técnica de SERS y de los factores presentes en la técnica.

Esta técnica involucra tres factores que se deben de tener en cuenta al momento de llevarse a cabo: el analito, el sustrato y el efecto SERS.

El analito es aquella molécula modelo que se utiliza para llevar a cabo la detección y que el éxito de dicho mejoramiento en la detección depende fuertemente de la afinidad que este tenga con el sustrato que se vaya a utilizar. Hay diversos analitos que se han utilizado como molécula modelo, como por ejemplo: el cristal violeta, aminotiofenol y la rodamina.

El sustrato puede mejorar la señal mediante dos mecanismos, ya sea el mecanismo electromagnético y/o el mecanismo químico. El primero hace referencia a la superficie plasmónica excitada, que es cuando la longitud de onda de la luz se acopla a la frecuencia de oscilación de los electrones de conducción libre en la superficie del metal [8]. Por otro lado, está el mecanismo químico en el que se cree que las moléculas adsorbidas en ciertos sitios de la superficie inducen una transferencia de carga o forman enlaces σ o π entre las moléculas quimisorbidas con las superficies metálicas [9]. Entre los materiales más utilizados para la elaboración de sustratos están: los metálicos, entre los que destacan Au, Ag y Cu; los semiconductores, como el CdTe, CuO; y los libre de metal, que hasta ahora el único reportado es el grafeno [10]. Los sustratos más utilizados son los metálicos, ya que las nanopartículas metálicas

aprovechan los hot spots generados por la resonancia de plasmón superficial localizado el cual permite el aumento de la intensidad de la señal. Sin embargo, la elaboración de las nanopartículas es costosa, no solo por el uso de metales nobles, sino que además se requiere de un mayor control en los parámetros de síntesis, entre los que destacan el pH, la temperatura, presión, entre otros factores que dominan la morfología y propiedades ópticas, así como el procesamiento sin perder propiedades. Al igual que los materiales metálicos, los semiconductores tiene su complejidad y costo en la elaboración de sustrato. Mientras que para el grafeno (material libre de metal) se requiere de mayor tiempo para llevar a cabo su proceso de elaboración y purificación.

Para evaluar el desempeño de los sustratos en el SERS se parte de dos indicadores principales: el límite de detección calculado y el factor de mejoramiento.

El límite de detección calculado indica la concentración mínima que puede detectar el sustrato, y está dado por la ecuación:

$$LOD = \frac{3\sigma}{k}$$

El cual σ representa el número de veces que se toman las mediciones en el sustrato, y k es la pendiente que se obtiene de graficar la concentración vs la intensidad de la banda de referencia del espectro de dispersión Raman.

El factor de mejoramiento analítico indica el número de veces que se incrementa la señal Raman en comparación con las condiciones normales, y está dado por:

$$AEF = \frac{I_{SERS}}{I_{RS}} \times \frac{C_{RS}}{C_{SERS}}$$

En donde I_{SERS} es la mayor intensidad mostrada por el sustrato utilizado para aumentar la señal, I_{RS} es la mayor intensidad presente en condiciones

normales, C_{RS} es la concentración utilizada en condiciones normales y C_{SERS} es la concentración que se utiliza en el sustrato SERS.

En la tabla 1 se muestra algunos de los estudios SERS realizados con diferentes materiales [10]:

Sustrato	Analito	Límite de detección	Factor de mejoramiento	Referencia
CNF-AgNP	Rodamina 6G	1×10^{-6} M	8×10^3	[11]
MoS ₂ oxidado	Rodamina 6G	1×10^{-7} M	1.4×10^5	[12]
Grafeno	Ftalocianina	-	2-17	[13]
Óxido de grafeno	Rodamina 6G	-	1×10^4	[14]
Óxido de grafeno reducido	Rodamina B	5×10^{-8} M	1×10^3	[15]
Puntos cuánticos de grafeno	Rodamina 6G	1×10^{-9} M	2.37×10^3	[16]

Tabla 1. Estudios SERS con diferentes tipos de sustratos.

1.3 Nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄)

El nitruro de carbono grafítico es un semiconductor tipo n, que consiste en átomos de carbono y nitrógeno unidos con una hibridación sp^2 formando una estructura laminar. Las láminas apiladas están unidas por interacciones de van der Waals. Posee además vacancias intrínsecas alrededor de los átomos de nitrógeno. El g-C₃N₄ cuenta con alta estabilidad térmica y química, y es de baja toxicidad. Los métodos de preparación en general son a partir de la reacción de condensación térmica de precursores sólidos orgánicos ricos en nitrógeno como la melamina, urea, tiourea, cianamida y dicianamida, que son sometidos a temperaturas que van de los 500 °C hasta 600 °C en aire estático o atmósfera inerte [17, 18].

La figura 3 muestra la estructura en que están ordenados los átomos de carbono y nitrógeno en el plano; los 3 anillos aromáticos unidos de s-triazina forma la tri-s-triazina y estas unidades repetidas a lo largo de los ejes xy forman la heptazina, el apilamiento de estas estructuras en tres dimensiones conforma el material en bulk g-C₃N₄.

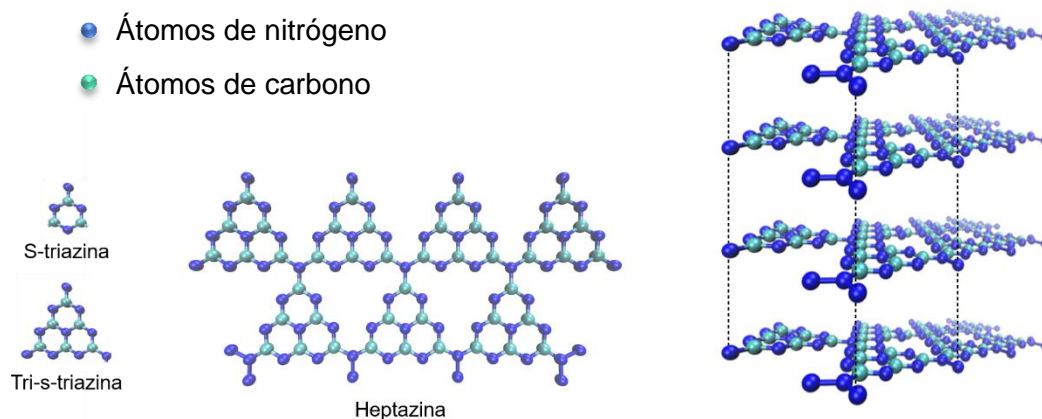


Figura 3. Vista 2D y 3D de la estructura del $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

En cuanto a las propiedades ópticas generales del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, éste posee un band gap de 2.7 eV, y presenta fotoluminiscencia. Las propiedades físicas se han visto mejoradas a través de diferentes mecanismos como la disminución de su tamaño para inducir efectos de confinamiento [19], a través del dopaje químico, preparación de nuevas nanoestructuras y construcción de compósitos heterounión con otros semiconductores (AgBr , ZnO , MoS_2 ,) [20]. Con ello se ha logrado obtener un mayor número de sitios activos, mayor área superficial y mejor rendimiento fisicoquímico. El $g\text{-C}_3\text{N}_4$ por su naturaleza posee buenas propiedades electrónicas [21] y ópticas [22], sin embargo, bajo el método apropiado, puede llegar a exfoliarse en una sola capa o en pocas capas lo que favorece el incremento del rendimiento en dichas propiedades.

1.3.1 Aplicaciones del g-C₃N₄

El nitruro de carbono grafitico ha sido utilizado para diversas aplicaciones, entre las que se encuentran el uso como fotocatalizador. Dentro de las reacciones que se han promovido son la evolución de hidrógeno y la degradación de compuestos orgánicos contaminantes. También se ha utilizado en el área de detección o censado, en los dispositivos electrónicos, en el almacenamiento de hidrógeno y como adsorbente de materiales pesados [23].

Recientemente se ha mostrado un gran interés en la obtención de materiales nanoestructurados de g-C₃N₄, y existe una gran cantidad de trabajos donde se estudian las diferencias entre el bulk de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ de pocas capas. Esto produce un efecto de confinamiento en una dirección lo que incrementa la actividad catalítica y de borde para la producción de hidrógeno y para la degradación de agentes contaminantes bajo la irradiación de luz visible [20]. Estos estudios demuestran que con las pocas capas del nitruro de carbono grafitico (FL g-C₃N₄) se obtiene un mayor rendimiento debido a las propiedades que ofrecen.

1.3.2 Métodos de obtención de FL g-C₃N₄

Para la obtención de FL g-C₃N₄ se han reportado varios métodos tipo top down en donde se utiliza como fuente el g-C₃N₄ y se realiza un proceso de exfoliación para la separación de las capas. Entre los métodos reportados se encuentran los siguientes trabajos:

En el 2015, Yongning Ma y colaboradores [24] prepararon FL g-C₃N₄ a partir de exfoliación química, para ello mezclaron HNO₃ y bulk g-C₃N₄ y la mantuvieron en agitación por 8 h, después la colocaron en agua desionizada y la sometieron a sonicación (controlando la temperatura). Posteriormente la centrifugaron para separar el material que no llegó a exfoliarse y también lavaron la solución con agua desionizada y etanol para eliminar cualquier

residuo de ácido. Finalmente, el material exfoliado lo secaron a una temperatura de 80 °C. Este material fue evaluado para utilizarse como catalizador en la degradación de azul de metileno y para la separación fotocatalítica del agua bajo irradiación de luz visible. Estos estudios indicaron una tasa de degradación del azul de metileno de 1.3 veces mayor que g-C₃N₄ de origen y la producción de H₂ fue 1.22 veces mayor. Las propiedades ópticas mostraron un incremento en comparación a los mostrados por el bulk, el material exfoliado presentó un máximo de absorción de 458 nm con band gap de 2.7 eV y un pico de emisión de luz en 439 nm, una distancia entre las láminas de 0.34 nm.

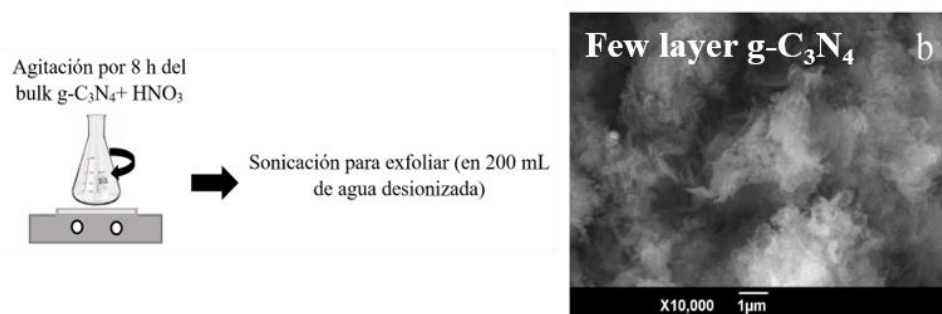


Figura 4. FL g-C₃N₄ obtenidas a través de la exfoliación química [24].

En 2016, Hui Xu y colaboradores [25] sintetizaron FL g-C₃N₄ con el uso de exfoliación térmica, en el cual se calcinó el g-C₃N₄ a 550 °C durante 100 min con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. En este trabajo sintetizaron un nanocompósito con FL g-C₃N₄ y nanobarras de trióxido de tungsteno (WO₃), de tal manera que incorporaron el 20 % en peso de las FL y mostró un buen rendimiento para la degradación de la Rodamina B. Las propiedades ópticas mostraron un band gap de 2.8 eV; en cuanto a la estructura química demostró ser similar a la del bulk, esto se comprobó bajo análisis de infrarrojo, XPS y rayos X.

En 2019, Ruliang Ma y colaboradores [26] obtuvieron FL g-C₃N₄ a partir de calcinación del bulk a 500 °C durante 1 h con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en aire, el material exfoliado se muestra en la figura 5.

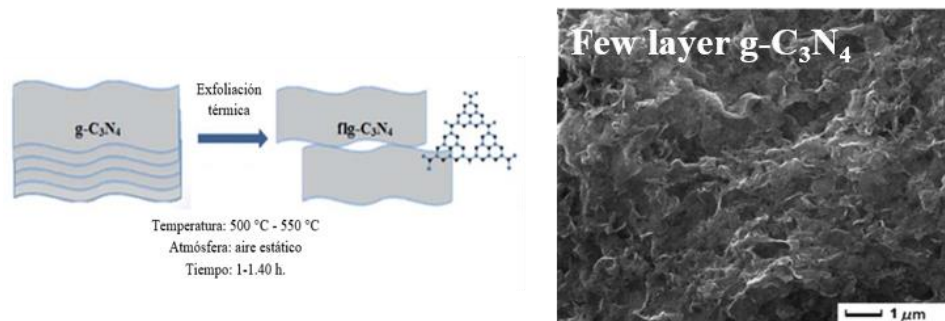


Figura 5. Síntesis de FL g-C₃N₄ por exfoliación térmica [26].

En un trabajo similar en el 2019, Kuo Ho y colaboradores [27] sintetizaron FL g-C₃N₄ a través de tratamiento térmico que permitió un proceso de autoexfoliación. Esto se obtuvo colocando dos crisoles, uno con melamina y otro con urea, en un horno tubular a una temperatura de 550° C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 2.3 °C/min. Ellos determinaron que la producción de NH₃, durante el proceso térmico, se libera en mayor cantidad de la urea. FL g-C₃N₄ obtenido de la melamina mostró ligeramente un mayor rendimiento cuando se utilizó en la reacción de evolución de hidrógeno. En la figura 7 se muestran las imágenes de TEM de FL g-C₃N₄ a partir de la melamina y urea. La estructura química permaneció similar, la estructura cristalina reveló un decremento en la intensidad del plano 002 lo que significó que el material se había exfoliado, mientras que en cuanto al band gap aumentó en comparación al bulk, ya que incrementó a 3.06 eV para la melamina y 3.10 eV para la urea.

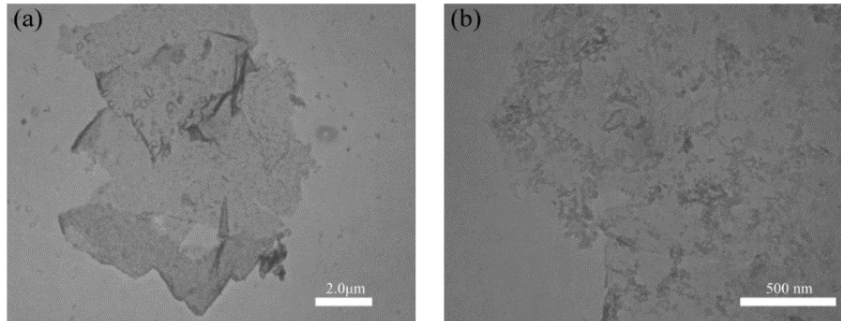


Figura 6. Imágenes TEM de FL g-C₃N₄ a partir de: a) melamina, b) urea [27].

En 2017, Shifei Kang y colaboradores [28] sintetizaron FL g-C₃N₄ con poros a partir de exfoliación con nitrógeno líquido. En la preparación se mezcló el bulk y agua con una relación 1:1 que permitió una agitación suave y una humectación completa. Se dispersó en nitrógeno líquido el bulk seco y el bulk humectado durante 10 segundos, los cubos de hielo se calentaron y se secaron a vacío a temperatura ambiente. Se hizo el análisis del bulk g-C₃N₄ (crudo), el seco y el humectado bajo el tratamiento con nitrógeno líquido y también realizaron una prueba más al bulk humectado, para ello calentaron a 300 °C durante 4 h. El mejor rendimiento lo mostraron las FL g-C₃N₄ con poros, pero a la vez las hojas exfoliadas mostraron mejor resultado comparada con el bulk.

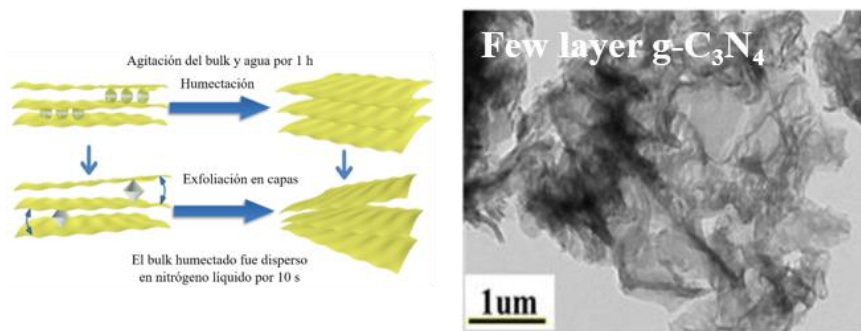


Figura 7. Exfoliación por nitrógeno líquido [28].

Otra técnica de exfoliación de materiales 2D es el cizallamiento por alto esfuerzo de corte y se han reportado diversos trabajos en donde se ha exfoliado h-BN, MoS₂, WS₂, MoSe₂ and MoTe₂ [29].

En 2016 Khei R. Paton y colaboradores [30] demostraron que la técnica de mezcla de alto cizallamiento para la exfoliación del grafito producía grandes cantidades de FL de grafeno con buena calidad. Los parámetros que se manejaron en este trabajo fueron: el diámetro del rotor, que fue de 12 a 110 mm; la concentración inicial del grafito variándola de 1 a 100 mg/mL; el tiempo de mezcla, de 3 a 540 minutos; el volumen, que fue de 0.2 a 300 L y finalmente la velocidad del rotor, de 500 a 7000 rpm.

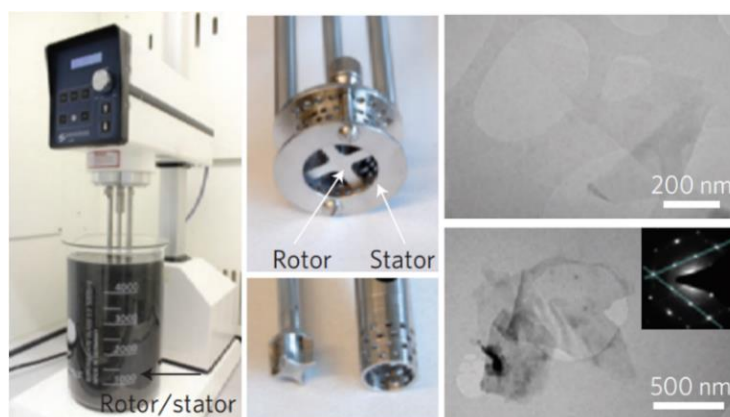


Figura 8. Alto esfuerzo de cizalladura para la obtención de grafeno [30].

Por otro lado, en 2016 Hong Yuan y colaboradores [31] utilizaron la técnica de exfoliación (figura 9) de nanohojas de disulfuro de molibdeno (MoS₂) por cizallamiento líquido utilizando etanol y agua. Encontraron que la cantidad de material en bulk inicial tienen gran influencia para la obtención óptima del material exfoliado. A un porcentaje de 35 % el material no alcanzó a exfoliarse, y a un porcentaje mayor a 60 % presentó una deficiente exfoliación, mostrando a 45 % el resultado óptimo. Llevaron a cabo un estudio en función al tiempo de 1 a 10 horas en el cual la velocidad fue constante a 10 000 rpm. Los resultados que obtuvieron demostraron que a 1 hora la estructura y composición química del material no sufre modificación.

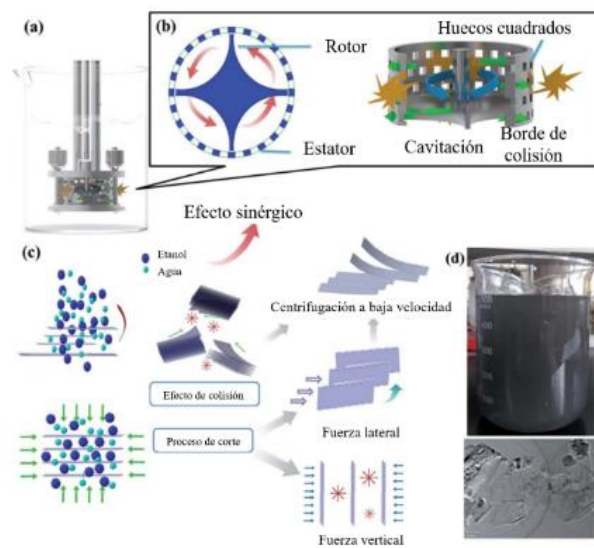


Figura 9. Exfoliación por cizalladura del MoS₂ [31].

1.4 Justificación

Los sustratos a base de nanoestructuras metálicas reportados hasta la fecha han presentado muy buenos resultados en el estudio SERS, sin embargo, la mayoría de las ocasiones para llevar a cabo su elaboración se requiere uso de materiales relativamente costosos o de gran cantidad de tiempo; tal es el caso de las nanopartículas metálicas, y también el grafeno, en el que el proceso de síntesis resulta algo complejo. El nitruro de carbono posee estructura similar a la del grafeno; la característica que llama la atención del g-C₃N₄ es que posee electrones libres que pueden ser transportados a la banda de conducción con facilidad. Esto le confiere propiedades que pueden resultar óptimas en su aplicación como sustrato de SERS para que actúe bajo un mecanismo químico y de esta manera se lleve a cabo el mejoramiento en la superficie.

Una de las principales limitantes de su aplicación es la obtención de FL g-C₃N₄ mediante técnicas simples, de bajo costo y alta producción que permita su procesamiento para la preparación de sustratos. Hasta ahora se han reportado trabajos que implican algunas desventajas para obtener FL g-C₃N₄, entre los que destacan: el consumo alto de energía, como es el caso de la obtención por tratamiento térmico; dificultad para remover agentes químicos como subproductos, los cuales se utilizan en la exfoliación química; y en general, el alto uso de recursos como dinero o tiempo, todo ello dando como resultado procesos que resultan difíciles de llevar a cabo a gran escala.

La preparación de FL g-C₃N₄ por exfoliación mecánica de alto esfuerzo de corte ofrece una preparación simple y, además, se obtiene un material libre de aditivos, el cual es favorable para obtener mayor pureza ya que de esta manera las propiedades del material no llegan a ser afectadas. Además de ser un proceso limpio que prácticamente no genera residuos. La técnica propuesta en este trabajo para la obtención del material de g-C₃N₄ parcialmente exfoliado es un proceso escalable, ofrece un menor tiempo para la obtención del material y es amigable con el ambiente. La obtención de dispersiones permite la preparación de películas de manera sencilla procesando la dispersión por la

técnica de depósito electroforético para la obtención de sustratos que puedan emplearse en el estudio de su desempeño en como plataforma libre de metal para SERS.

1.5 Hipótesis

El nitruro de carbono gráfitico parcialmente exfoliado (FL g-C₃N₄), puede ser obtenido a través de tratamiento mecánico por alto esfuerzo de corte y podrá ser procesado a través de la técnica de depósito electroforético para obtener una película con las propiedades ópticas y estructurales que favorezcan su desempeño en el mejoramiento de la intensidad de la señal Raman a través del mecanismo químico cuando de usa como plataforma para SERS.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Obtener y caracterizar FL g-C₃N₄ (g-C₃N₄ parcialmente exfoliado) mediante el tratamiento mecánico de alto esfuerzo de corte y estudiar su rendimiento como plataforma libre de metal para SERS.

1.6.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar la estructura, morfología y propiedades ópticas de g-C₃N₄.
- Preparar dispersiones de FL g-C₃N₄ a través de exfoliación mecánica de alto esfuerzo de corte, y caracterizar su morfología, estructura y propiedades ópticas.
- Preparar películas de FL g-C₃N₄ sobre FTO por la técnica de electroforesis y caracterizar su morfología, estructura y propiedades ópticas.

- Llevar a cabo el estudio SERS mediante la aplicación de diferentes moléculas de tinte.
- Determinar el límite de detección y el factor de mejoramiento analítico.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de g-C₃N₄

El g-C₃N₄ se obtuvo a partir de tratamiento térmico de la melamina (10 g) (C₆H₆N₆, con un 99% de pureza, Sigma-Aldrich) en una mufla (Felisa, modelo FE-340) a una temperatura de 600 °C por un tiempo de 4 h en aire estático. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. El material obtenido fue de color amarillo y con la ayuda de un mortero de ágata se logró la obtención de polvos homogéneos (figura 10).

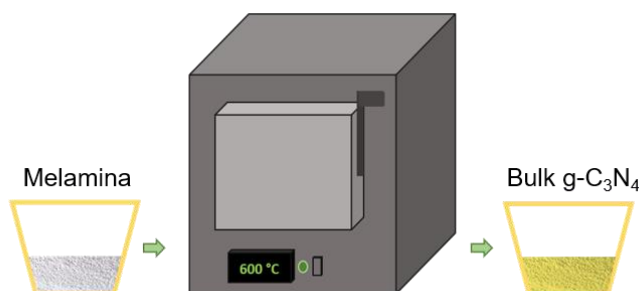


Figura 10. Representación de la melamina antes del tratamiento térmico y el bulk g-C₃N₄ obtenido.

2.2 Preparación de FL g-C₃N₄

Se preparó una dispersión de g-C₃N₄ (0.8 mg/mL) en agua desionizada (30 mL) (18 MΩ cm) y se colocó en un homogenizador de alto esfuerzo de corte

(IKA, T 25, ULTRA TURRAX) a una velocidad de 12,200 rpm a diferentes tiempos (10, 20, 25, 35, 45 y 60 minutos). Posteriormente cada una de las dispersiones se decantaron después de 20 minutos de reposo para separar las partículas grandes de las partículas pequeñas, y luego se centrifugaron durante 3 minutos a 120 rpm, utilizando una ultracentrífuga (Beckman, modelo Allegra X-22R) para obtener solamente el material exfoliado.

2.3 Preparación de películas de FL g-C₃N₄

Con la técnica de electroforesis se realizó un estudio a diferentes condiciones (diferente voltaje y tiempo) para obtener una película. Las condiciones 20 V durante 90 segundos presentaron resultados óptimos. Los electrodos utilizados fueron FTO (3 cm x 1 cm) con una separación de aproximadamente 1 cm entre ellos. Para llevar a cabo la técnica de electroforesis se utilizó una fuente de voltaje (picoamperímetro), marca Keithley, modelo 6487 (figura 11). Debido a que las partículas tienen carga superficial negativa (esto comprobado mediante la medición del potencial Z), al aplicar voltaje las partículas se depositaron en la terminal positiva (ánodo).

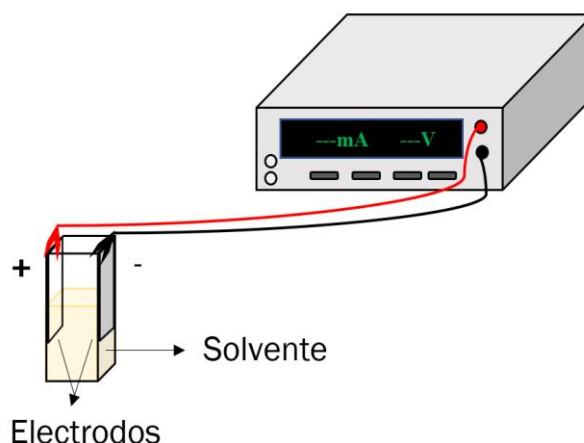


Figura 11. Representación de la técnica de electroforesis.

2.4 Caracterización

2.4.1 Difracción de rayos X

Para el estudio de la estructura cristalina del material se utilizó el difractómetro de rayos-X Empyrean, con radiación de Cu-K α , con una longitud de onda de 1.54184 Å, 30 kV, 10 mA en el rango de 2 Θ de 5-90°. Los patrones de difracción fueron adquiridos a 0.05° y un paso de 0.5 s. Para la caracterización de g-C₃N₄, el material se estudió sin realizar tratamiento posterior y se colocó directamente en el portamuestra de acrílico. Para el análisis de las dispersiones, se necesitó formar una película sobre vidrio, para dicho análisis se utilizó la técnica de ángulo rasante. Sólo se analizaron las dispersiones de 10 y 60 minutos, y se utilizó una longitud de onda de 1.54184 Å, 45 kV, 40 mA sobre el rango de 2 Θ de 5-90°. Las muestras se analizaron por la técnica de ángulo rasante omega de 0.2°.

Para la determinación de tamaño de cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer, para ello se utilizaron los datos obtenidos en difracción de rayos X. El tamaño promedio (d) de los cristales se relaciona con el ancho del pico de difracción por medio de la ecuación [32]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

en donde k es la constante de proporcionalidad (constante de Scherrer) con valor de 0.9 y 0.89 (para materiales bidimensionales), λ es la longitud de onda empleada, θ representa el ángulo de difracción, β es la anchura media del pico máximo de difracción (FWHM) y d es el tamaño medio del cristal.

2.4.2 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de las muestras fue analizada mediante microscopia electrónica de barrido utilizando un microscopio Hitachi SU 8020. Se colocó cierta

cantidad de las diferentes dispersiones sobre obleas de silicio y se secó a condiciones ambientales. Las muestras fueron fijadas en un portaobjetos de aluminio utilizando cinta de grafito y se observaron a una distancia de trabajo de 8 mm, con un voltaje de aceleración de 1 kV a 2.2 kV utilizando un detector de electrones secundarios. Se adquirieron imágenes a diferentes magnificaciones.

2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión

Las dispersiones fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión. Las muestras analizadas se prepararon, secando una gota de la dispersión sobre rejillas de cobre recubiertas con una película discontinua de carbono. Se utilizó un microscopio TEM marca FEI Titan G2 80-300 con un voltaje de aceleración de 300 kV. Se adquirieron tanto imágenes a diferente magnificación, así como los patrones de difracción de área selecta (SAED).

2.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los materiales fueron caracterizados mediante XPS utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific K-Alpha que cuenta con una radiación monocromática Al-K α y con una energía de 1486.68 eV. Se adquirieron espectros de baja resolución a un paso de energía de 200 eV y de alta resolución de C1s, N1s y O1s a 30 eV de paso de energía. Se ajustó el efecto de carga a la señal de carbono en 284.6 eV. Las componentes de los espectros fueron obtenidas mediante deconvolución utilizando el software PeakFit V4.12 y una función Gauss-Area. Durante la deconvolución se mantuvo constante el ancho completo a la mitad máximo (FWHM, por las siglas en inglés) constante para todos los componentes de un espectro. La preparación de la muestra se llevó a cabo secando una alícuota de la dispersión correspondiente sobre obleas de silicio hasta formar una película visible.

2.4.5 Espectrofotometría UV-Vis

El espectro de absorbancia se obtuvo con el uso del espectrofotómetro UV-Vis NIR, Cary 500. La dispersión acuosa conteniendo la muestra a analizar se colocó en una celda de cuarzo de 3 mL. El g-C₃N₄ en polvo fue analizado en una bolsa de polietileno utilizando la esfera de integración para la adquisición del espectro de absorbancia correspondiente. Para el cálculo del band gap se utilizó el método Tauc [33]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

en donde α representa el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es el band gap y A es la constante de proporcionalidad. El valor del exponente denota la naturaleza de transición electrónica, ya sea permitida o prohibida, y directa o indirecta.

2.4.6 Fotoluminiscencia

Se adquirieron los espectros de fotoluminiscencia en emisión (excitando la muestra a 325 nm) y el espectro de excitación (fijando la emisión a 438 nm). Se utilizó un espectrómetro de luminiscencia PerkinElmer LS55. Para medir las dispersiones se colocó cierta cantidad en una celda de cuarzo de 3 mL.

2.4.7 Espectroscopía Raman

Las muestras fueron preparadas sobre obleas de silicio; se secó una cantidad de las dispersiones correspondiente hasta formar una película visible sobre el sustrato de silicio. La película de g-C₃N₄ fue analizada directamente. Para la adquisición de los espectros se utilizó un Microscopio Raman Thermo Scientific DXR, con un láser de longitud de onda de 780 nm y observada con un objetivo de 20X. Para el estudio SERS se utilizó una fuente de excitación láser de longitud de 532 nm, una potencia laser de 3 mW y un objetivo de 10X.

El tiempo de escaneo, tanto en SERS como análisis Raman, fue de 30 segundos y con una acumulación de 5.

2.4.8 Espectroscopía infrarroja

Se adquirieron espectros de infrarrojo para estudiar la estructura química, se utilizó el espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier de marca Shimadzu en el modo de ATR utilizando un cristal de diamante. Los espectros se adquirieron a una resolución de 4 cm^{-1} y 32 escaneos. Se analizaron todas las dispersiones, para ello se formaron pastillas de material, ya que en este equipo la señal de dispersiones en agua se ven interferidas por este solvente.

2.5 Estudio SERS

Para el estudio del desempeño del g-C₃N₄ como plataforma de SERS se utilizaron las películas preparadas por electroforesis sobre el FTO. Se prepararon soluciones de azul de metileno a diferentes concentraciones en el rango de 10⁻⁴ M a 10⁻⁸ M. Se colocó una gota de 6 µL de cada concentración sobre la película y se dejó secar a temperatura ambiente. Posteriormente se obtuvo un espectro Raman (utilizando un microscopio Thermo Scientific DXR) correspondiente. Para evaluar el desempeño en SERS se midieron las intensidades en los espectros y se calculó el factor de mejoramiento analítico (AEF), que se obtuvo a partir de: $3\sigma/k$; y el límite de detección (LCD), que se calculó a partir de: $I_{\text{SERS}}/I_{\text{RSXC}_{\text{RS}}}/C_{\text{SERS}}$. Para la señal Raman que se utilizó como referencia se colocaron 6 µL de la concentración mayor sobre el FTO.

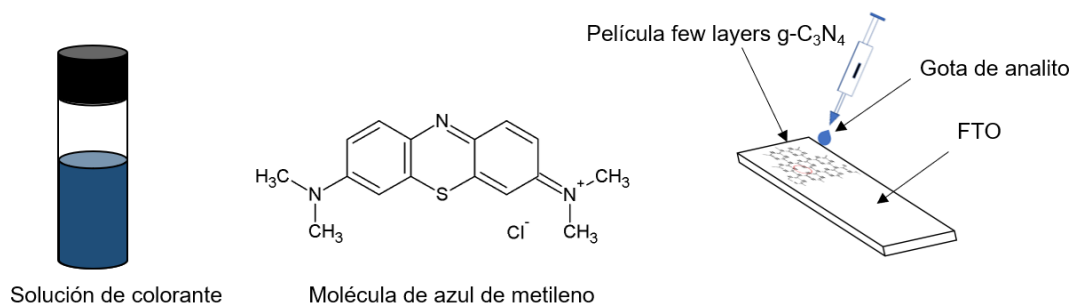


Figura 12. Preparación de muestra para el estudio SERS.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se discute los resultados obtenidos del g-C₃N₄ y las pocas capas de g-C₃N₄ obtenidos por exfoliación de alto esfuerzo de corte a diferentes tiempos. Así como también se discuten los resultados de la película obtenida por electroforesis.

3.1 Obtención del g-C₃N₄ y FL g-C₃N₄

La obtención del g-C₃N₄ fue corroborada a través de la microestructura del material obtenido de la reacción de melamina a 600°C. La microestructura se estudió mediante difracción de rayos X, el patrón de difracción del bulk se presenta en la figura 13a. En él se observa un pico a 27.4° que corresponde al plano (002) y hace referencia a la distancia interplanar que hay entre capas que conforman el apilamiento de las unidades conjugadas de C-N. El pico en 12.9° es correspondiente al plano (100), el cual indica la periodicidad en el plano de las unidades de tri-s-triazina de acuerdo con lo reportado en la literatura [19, 34]. En la figura 13b se muestra los patrones de difracción que corresponden a las exfoliaciones a 10 min y 60 min, dichos estudios fueron realizados a esos tiempos para establecer el comportamiento del mínimo y máximo de tiempo de exfoliación. En el difractograma de las dispersiones a los dos tiempos seleccionados se observa que el pico asociado al plano (002), que en este caso fue a 27.6° en 2θ, hubo un ligero desplazamiento y con ello la intensidad decreció considerablemente en ambos casos de estudio, dicha disminución en la intensidad del pico corresponde a una pérdida en la cristalinidad del material asociada a la distorsión generada durante el

tratamiento mecánico de cizalla y también indica que el material logró exfoliarse. Por otro lado, el pico correspondiente al plano (100) prácticamente es imperceptible en las muestras exfoliadas, esto puede deberse a que las superficies planas del C-N en el plano x-y se rompieron parcialmente [20]. Además, aparece un pico amplio entre 20 y 26° que corresponde a la parte amorfa que indica que el material perdió cristalinidad [35] producto del alto esfuerzo de corte al que estuvo expuesto el material. Los resultados muestran en general que la muestra no sufre un cambio significativo en su estructura cristalina. Los cálculos para determinar el tamaño del cristalito y el número de láminas se presentan en el apéndice (figura A1). Para el material en bulk el tamaño del cristal es de 6.6 nm, y en la dispersión obtenida a 10 min el tamaño disminuye a 3 nm. Esto lleva a una disminución en el número de láminas apiladas en el plano (002); de 20 láminas a 9 láminas. Aunque estos resultados muestran la preparación de FL de g-C₃N₄, para ser corroborados requieren estudios adicionales por difracción de rayos X en donde se mantenga un estricto control en la cantidad de material en el portamuestra. Al tratarse de un material 2D es necesario formar una monocapa para evaluar el número de láminas apiladas en el plano (002), de otra manera el proceso de re-apilamiento durante la preparación de la muestra puede tener un efecto sobre el resultado.

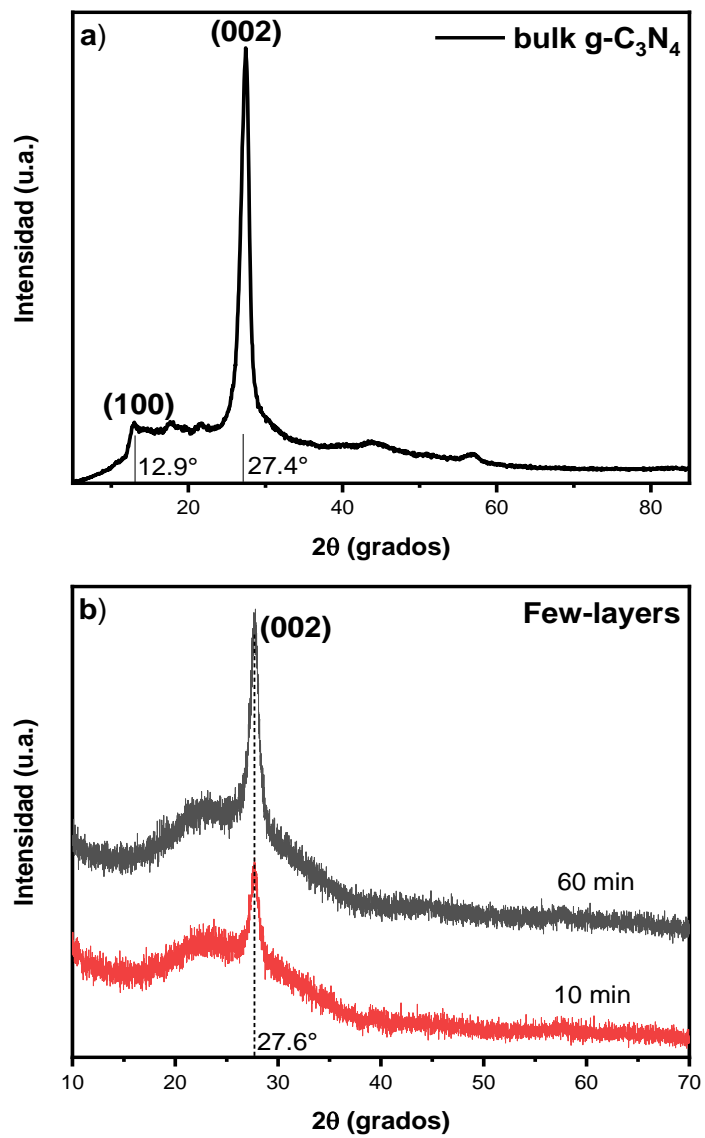


Figura 13. Difractogramas: a) bulk y b) FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

3.2 Caracterización morfológica y estructural del g-C₃N₄ y FL-C₃N₄

Para estudiar la morfología de los materiales se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes correspondientes a la muestra original y a las exfoliaciones a diferentes tiempos (de 10 min a 60 min) se presentan en la figura 14, también se anexa en cada una de ellas una imagen a mayor magnificación. Se observa que a 10 minutos parte de la muestra se encuentra exfoliada, pero presenta láminas con mayor grosor; a 20 minutos existe material exfoliado con láminas de menor espesor; a 25 minutos se observan más hojuelas con una forma mejor definida. En las imágenes de SEM (figura 14) se señalan hojuelas dispuestas en forma perpendicular al sustrato, donde se puede ver la disminución en el espesor. Otras hojuelas se encuentran extendidas sobre el sustrato con tamaño lateral variado. A un tiempo de exfoliación 35 y 45 minutos se aprecia mayor cantidad de material exfoliado, pero la hojuela presenta menor tamaño en comparación con el tiempo a 25 minutos. La cantidad de material exfoliado aumenta a 60 minutos, y la morfología se asemeja a pequeños pétalos. De manera general, en todos los casos, no se presenta una exfoliación homogénea, esto se debe a que el material original consiste en partículas de tamaño heterogéneo (figura 14), por tanto, se puede observar hojuelas o pétalos con un tamaño variado. Los resultados del estudio de la morfología nos indican que conforme aumenta el tiempo de exfoliación se va observando mayor cantidad de material g-C₃N₄ exfoliado y en consecuencia también se observa una aglomeración mayor. En estos resultados también se puede concluir que el menor tiempo requerido para lograr una dispersión con características de material exfoliado es de 25 minutos. A estas condiciones la morfología de láminas y de material FL g-C₃N₄ muestra similitud a lo obtenido mediante otros métodos ya reportados en la literatura [17].

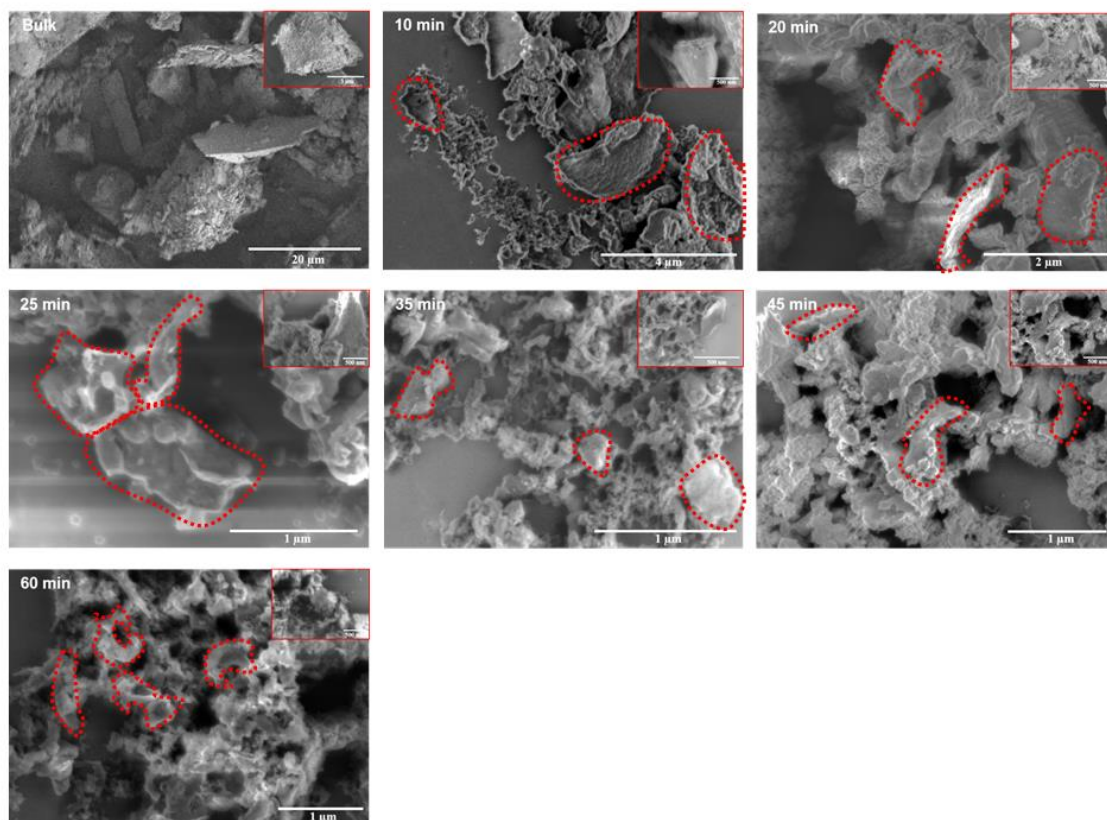


Figura 14. Imágenes de SEM del bulk y FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtenidas a diferentes tiempos.

Se llevó a cabo un estudio estructural y morfológico mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) para las muestras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y el material exfoliado después de 25 minutos y 60 minutos. En la figura 15a, se muestra la imagen de TEM del material en bulk, una hojuela que presenta poca transparencia al haz de electrones. En la figura 15b se aprecia una imagen de alta resolución y se observa la distancia interplanar de 0.325 nm correspondiente al plano (002). En la respectiva imagen correspondiente al patrón de difracción de electrones de área selecta (figura 15c) se indexan los anillos de difracción correspondientes al plano (002) y (101) de la estructura del $g\text{-C}_3\text{N}_4$. En la figura 15d se presenta la imagen de TEM de la muestra del material exfoliado a 25 minutos, se observa una morfología laminar y las hojuelas plegadas, típica morfología de materiales 2D. Además algunas

regiones con evidente aglomeración de las capas. La figura 15e presenta una imagen de un área en donde se mide la distancia interplanar de 0.3 nm, que se asocia a la distancia interplanar del plano (002) y que coincide con la información obtenida por difracción de rayos X y presente también en la imagen del bulk. La figura 15f se observa el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) donde se indexa el anillo de difracción que corresponde al plano (002). y Se aprecia además otros spots de difracción sobre el anillo de difracción lo que es indicativo de la presencia de varias láminas orientadas en diferente dirección. Al igual que los resultados mostrados en SEM, las imágenes a 25 minutos muestran resultados semejantes a lo reportado en la literatura para las muestras de FL-g-C₃N₄ exfoliadas por otras técnicas [24]. Por otra parte, a 60 minutos se observan hojuelas con un menor tamaño (figura 15g), tal como se confirmó en las imágenes por SEM. En la figura 15h la distancia interplanar a 60 minutos fue de 0.36 nm, lo cual puede ser indicativo de un incremento en la distancia entre las láminas. Y en la figura 15i se muestra la imagen del análisis por SAED y se observan los spots de difracción asociados a los planos (110) y (100). Todos los planos asociados (figura 15c, 15f y 15i) fueron similares a los resultados reportados en el estándar JCPDS con el PDF #75-1621. Comparado con la muestra a 25 minutos se puede observar que tienen una menor intensidad, posiblemente porque es una muestra menos cristalina, como indicaron los resultados de difracción de rayos X.

En la figura 16 se muestran imágenes adicionales de la muestra con exfoliación a 60 minutos. Se observa que además del material exfoliado se presenta una gran cantidad de nanopartículas, lo que sugiere que al incrementar el tiempo de exfoliación el material exfoliado disminuye aún más su tamaño hasta alcanzar la obtención de puntos cuánticos.

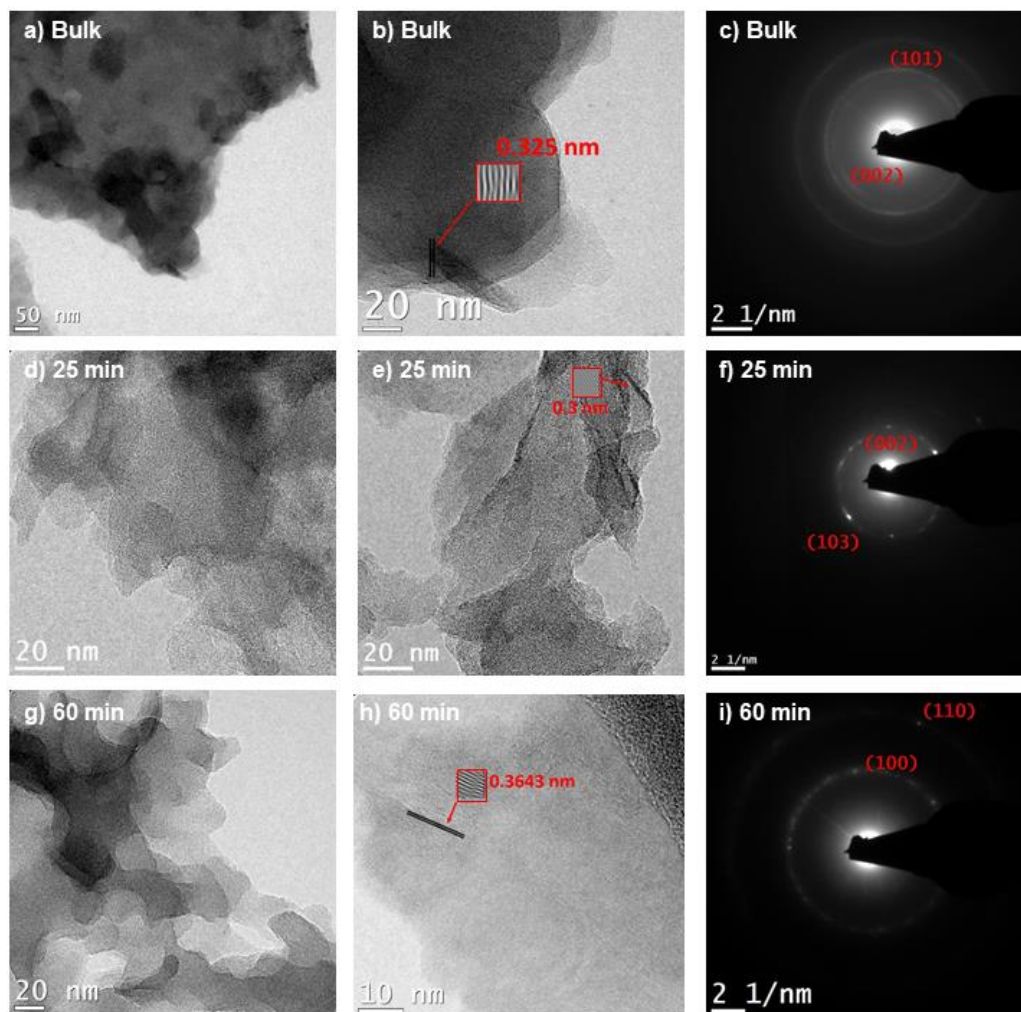


Figura 15. Bulk: a) imagen TEM, b) HRTEM, c) SAED; FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a 25 minutos: d) imagen TEM, e) HRTEM, f) SAED; FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a 60 minutos: g) imagen TEM, h) HRTEM, i) SAED.

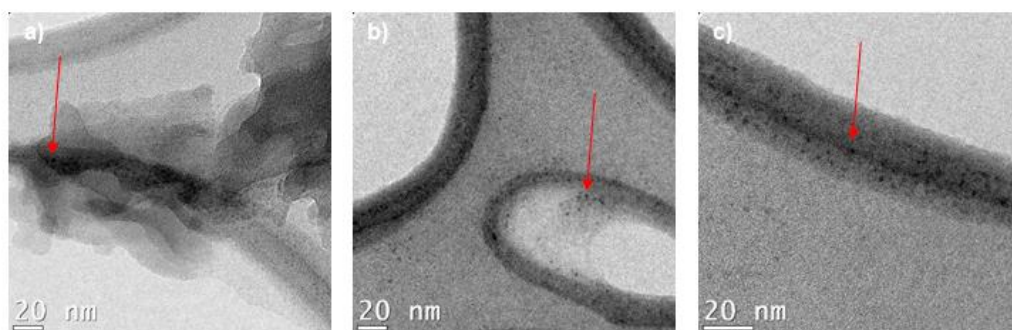


Figura 16. Imágenes de TEM a 60 minutos.

3.3 Estructura química del g-C₃N₄ y FL g-C₃N₄

Se estudió la estructura química del g-C₃N₄ y del exfoliado mediante espectrofotometría de fotoelectrónica de rayos X (XPS) y se obtuvo la composición química, así como el ambiente químico de las muestras. La figura 17 muestra el espectro de baja resolución para todas las muestras estudiadas. Se observa que la composición química de las muestras presenta los elementos de C, N y O. La muestra de g-C₃N₄ presenta una intensidad menor de la señal correspondiente al O, debido posiblemente a que la exfoliación promueve una mayor adsorción de oxígeno no enlazado y oxígeno que se enlaza en los bordes y defectos. Esto último es consistente con los resultados observados por XRD donde las muestra exfoliadas presentan un mayor grado de desorden lo cual es propicio para la adsorción de oxígeno. Para tener una mayor información de la estructura química del g-C₃N₄ y de las muestras exfoliadas en función al tiempo la figura 18 muestra los espectros de alta resolución de C 1s.

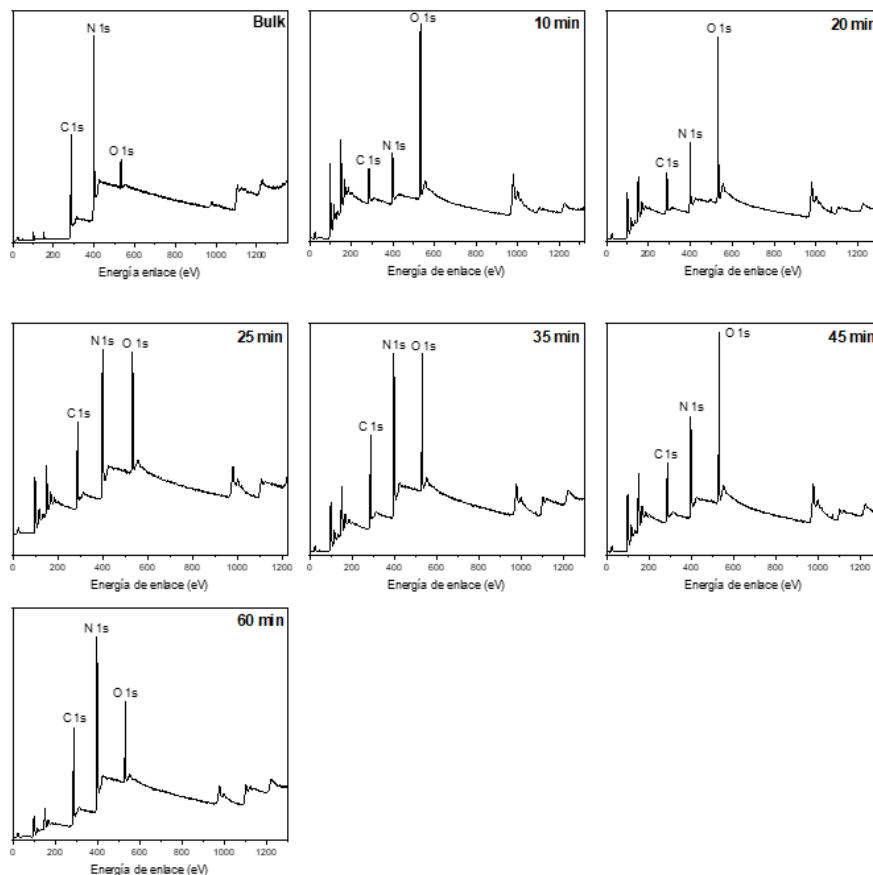


Figura 17. Survey de bulk y FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtenidas en diferentes tiempos.

Para todas las muestras los espectros mostraron cuatro componentes asociadas al tipo de especie química presente. La primera especie corresponde al C-C en enlace sp^2 (284.5 eV), otra especie es el N-C=N, carbono hibridado sp^2 en un anillo aromático (287.9 eV) y otras que se forman debido a los enlaces del carbono con el oxígeno a C-O (285.9 eV) y C=O (289.5 eV). Los espectros en general tienen características muy similares, sin embargo, la intensidad de los picos varía con el tiempo de exfoliación. Estas diferencias parecen basarse principalmente en la relación entre las especies de oxígeno (ver apéndice, tabla A2) que se incorporaron a la superficie debido al tratamiento mecánico en presencia de agua. Los resultados también muestran que durante los primeros minutos de exfoliación la relación de los

picos correspondientes al g-C₃N₄ es atípica, lo cual puede asociarse al rompimiento inicial de las partículas y a la presencia de oxígeno enlazado. Además de que la muestra es muy heterogénea según los resultados de SEM, se puede encontrar una gran cantidad de material original, material particulado y material exfoliado. Sin embargo, la muestra exfoliada a 25 min presenta una relación de especies de C-C en enlace sp² (284.5 eV), y N-C=N, carbono hibridado sp² (287.9 eV) muy similar a la teórica del g-C₃N₄ con una adsorción de oxígeno mayor debido al incremento de bordes, defectos y superficie. Este comportamiento es consistente con los resultados observados durante la exfoliación de materiales 2D en medio acuoso o con solventes oxigenados [36,37,38].

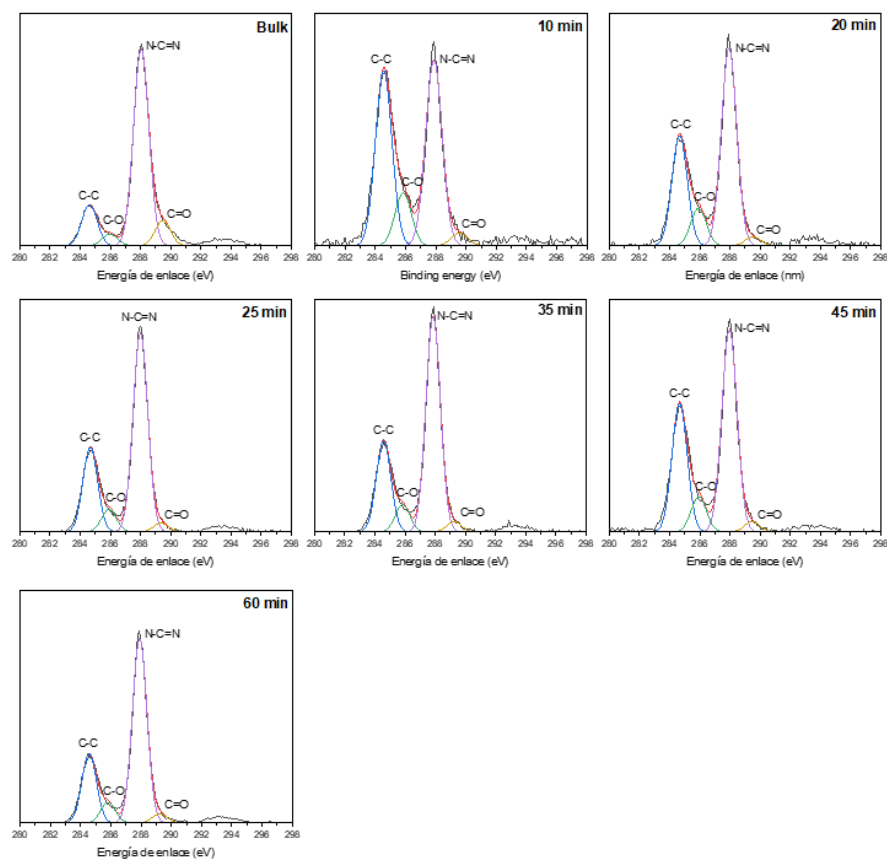


Figura 18. Alta resolución de C1s de bulk y FL g-C₃N₄.

Los espectros de alta resolución de N1s después de la deconvolución muestran la presencia de tres especies de N (figura 19). El nitrógeno hibridado sp^2 que está presente en los anillos de triazina C=N-C (398.3 eV), el nitrógeno ternario N-(C)₃ (399.7 eV) que se refiere al nitrógeno que se encuentra en el centro de la estructura tri-s-triazina y al que une a dichas unidades, y el N en el grupo amino C-NH (400.9 eV). Finalmente, aparece un pico más que se le atribuye a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en la estructura del material [37, 38]. Estos resultados son consistentes con lo observado por los estudios de difracción de rayos X donde la estructura cristalina no sufrió cambios significativos, de igual manera, la estructura química de FL g-C₃N₄ no se ve drásticamente modificada.

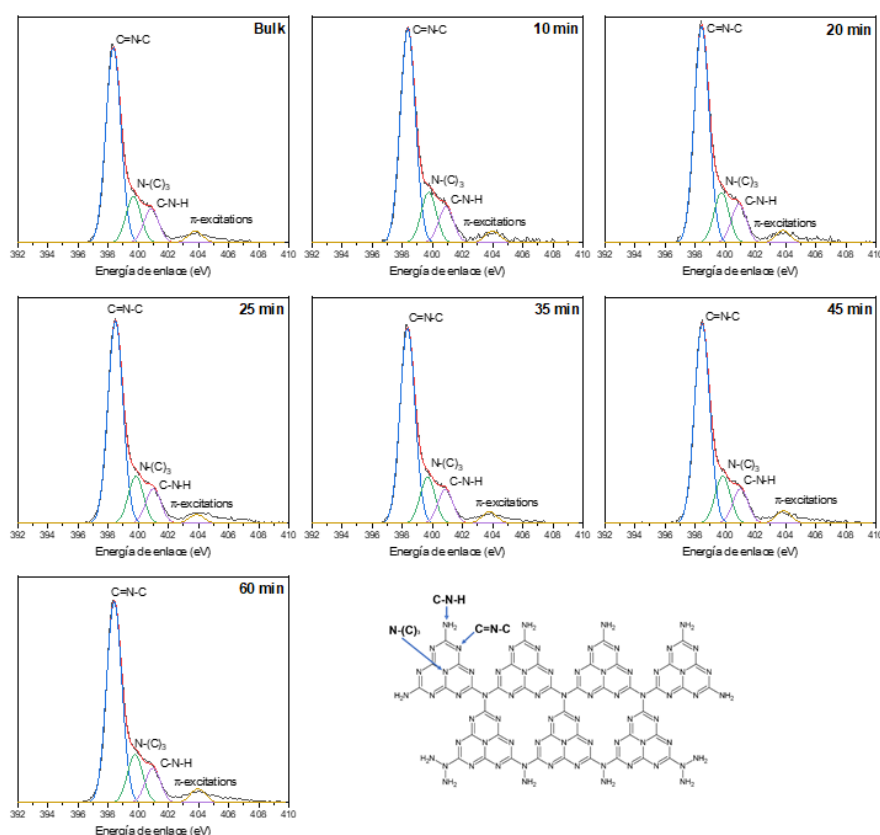


Figura 19. Alta resolución de N1s de bulk y FL g-C₃N₄, y su representación en la estructura g-C₃N₄.

Se llevaron a cabo estudios adicionales de la estructura química mediante el análisis por dispersión Raman y FT-IR. Los espectros Raman muestran las vibraciones a bajas frecuencias relacionadas con el carbono, mientras que el FT-IR muestra la presencia de otros grupos funcionales, ambas técnicas son complementarias.

El estudio Raman del g-C₃N₄ y de la exfoliación a diferentes tiempos se muestra en la figura 20. El espectro Raman muestra las vibraciones características de los heterociclos de C=N, se observan diversas bandas de vibración de la estructura del material g-C₃N₄ (a 586 cm⁻¹, 703 cm⁻¹, 765 cm⁻¹, 1229 cm⁻¹, 1309 cm⁻¹) dichas bandas corresponden a lo reportado en la literatura [39, 40]. Estas bandas se encuentran presentes en los espectros correspondientes a las muestras exfoliadas sin algún corrimiento, lo que sugiere que se mantuvo la estructura después de la exfoliación. Cabe mencionar que la intensidad de las bandas disminuye, lo cual puede deberse a diversos factores; uno de ellos es la poca concentración de material exfoliado en la dispersión. Para los espectros correspondientes a los tiempos de 45 y 60 minutos la intensidad es claramente menor, incluso algunas bandas son ilegibles, lo cual no se debe a una baja concentración de muestra, ya que como observamos en las fotografías de las dispersiones bajo luz ultravioleta las muestras incrementan su concentración. En este caso se puede atribuir a la pérdida de la periodicidad del orden en el material debido a la disminución del tamaño de partícula, que produce una mayor cantidad de bordes y defectos que afectan las vibraciones en la red.

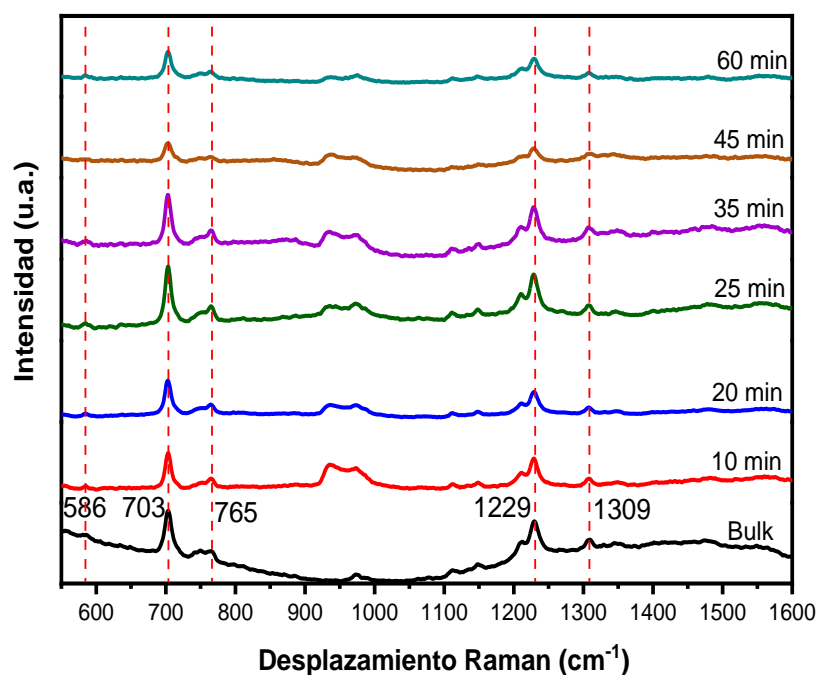


Figura 20. Espectro Raman de bulk y FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a diferentes tiempos.

En la figura 21 se muestran los espectros de FT-IR de la muestra del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y de aquellas exfoliadas a diferentes tiempos. El espectro correspondiente al $g\text{-C}_3\text{N}_4$ de origen presenta una banda a 804 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los heterociclos de s-triazina. Esta banda se mantiene en el resto de las muestras lo que indica que la estructura de los heterociclos no se fracturó durante la exfoliación. Se observan además otras bandas que están entre 1200 y 1700 cm^{-1} y se atribuyen a los diferentes modos de vibración de los heterociclos de C=N y C-N [20]. Las vibraciones que aparecen en el rango de 3100 a 3300 cm^{-1} se asignan a los grupos aminos que no alcanzaron a condensarse durante el proceso de síntesis del material en bulk [35].

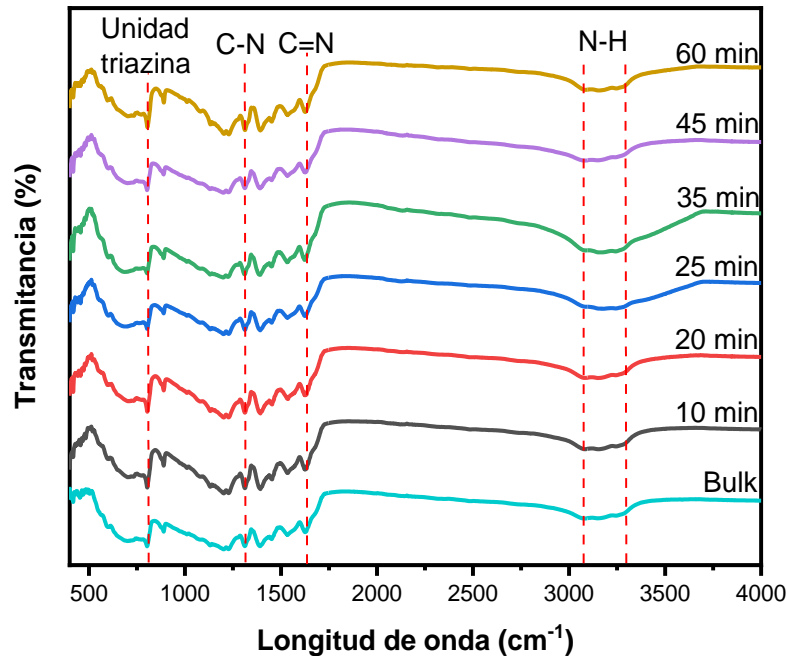


Figura 21. Espectro FT-IR de material en bulk y FL g-C₃N₄.

3.4 Estudio de las propiedades ópticas del g-C₃N₄ y FL g-C₃N₄

En la figura 22a se muestra el espectro de absorción UV-vis del g-C₃N₄, en el que se observa que el material presenta una absorción máxima en 372 nm que corresponde a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ [41], sin embargo, se puede observar que el material empieza a absorber en la región visible. Se calculó el valor de la energía de banda prohibida (band gap) y fue de 2.53 eV, cabe señalar que en la literatura se han reportado valores de band gap entre 2.58-2.89 eV [17], dichas diferencias se pueden atribuir al método de preparación y/o al precursor ya que son factores que llegan a modificar la estructura y con ello su band gap. La figura 22b muestra el espectro de absorción del material exfoliado a diferentes tiempos, para todos los espectros se observa que el pico máximo de absorción se desplazó hacia la región UV del espectro a una posición de 320 nm. También se observa que a mayor tiempo, el espectro de UV-vis presenta una intensidad de absorción mayor, lo que sugiere que existe mayor

cantidad de material exfoliado en la dispersión. Estos resultados son congruentes con lo observado en la caracterización morfológica donde las imágenes de SEM además de mostrar una fracción de material exfoliado alto, también muestra la existencia de partículas de menor tamaño. Esto también fue corroborado por las fotografías de las dispersiones bajo luz visible y luz ultravioleta que muestran una tendencia de mayor intensidad de luminiscencia conforme se incrementa el tiempo de exfoliación. Esto sugiere que hay mayor concentración de partículas que emiten radiación. El espectro de las dispersiones muestran el pico de absorbancia a 320 nm que se asigna a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de pares solitarios de nitrógeno, que son los que pertenecen a la estructura de tris-s-triazina extendida o a los grupos amina en los bordes, a 230 nm se observa otro borde que está asociado a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de estructuras C=N en la unidad tris-s-triazina [37].

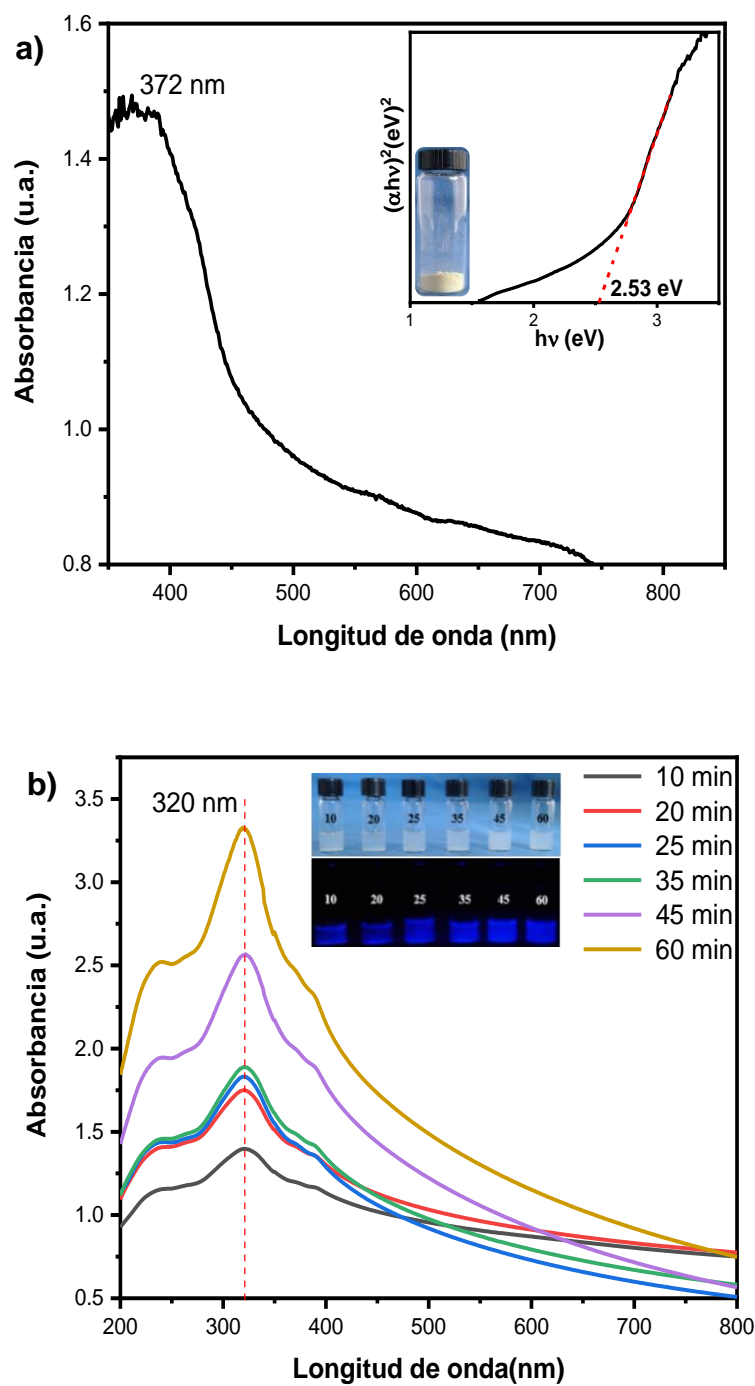


Figura 22. Espectro UV-Vis: a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y su respectivo band gap, b) FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a diferentes tiempos.

Se tomó el espectro de UV-vis de la muestra exfoliada a 25 min (figura 23a) y se obtuvo el band gap como 2.63 eV. Se puede apreciar que incrementó 0.10 eV el band gap debido a que la banda de conducción y la banda de valencia se desplazaron en dirección opuesta [42] este es un efecto del confinamiento cuántico que existe al modificar una dimensión, en este caso el número de capas. En la figura 23b se puede observar el espectro de fotoluminiscencia de la muestra exfoliada a 25 minutos, se observa una banda de emisión a 438 nm bajo excitación a 325 nm.

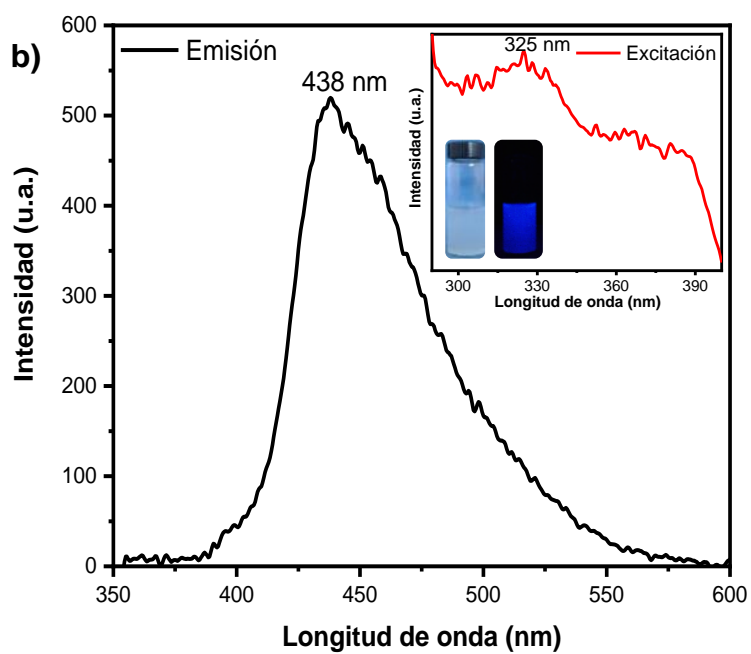
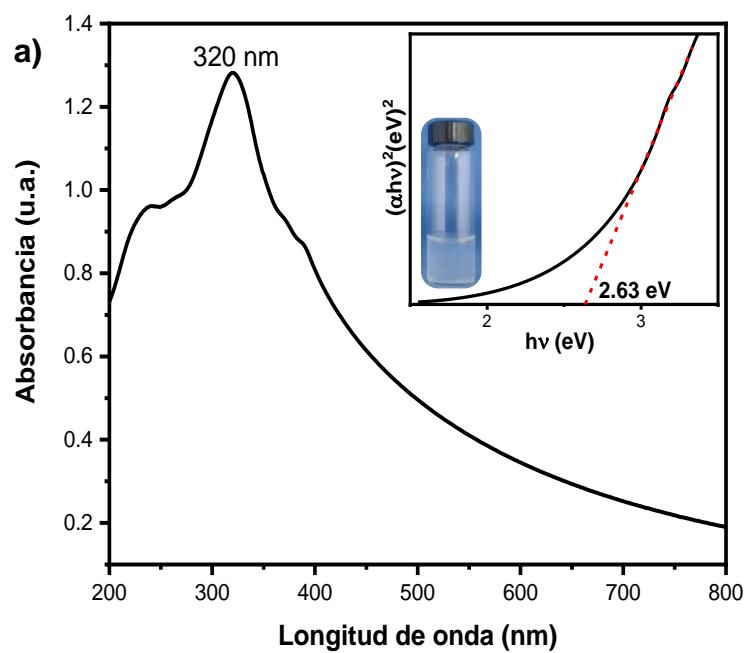


Figura 23. a) Espectro UV 25 minutos de exfoliación y su respectivo band gap; b) espectro de fotoluminiscencia de FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a 25 minutos.

3.5 Caracterización de las películas de FL g-C₃N₄ depositadas sobre FTO mediante electroforesis

Para la preparación de las películas de FL g-C₃N₄ sobre FTO se utilizó la dispersión obtenida después de 25 min de exfoliación. Se realizó un estudio sistemático variando el potencial de depósito (V) y el tiempo (s). Para evaluar las condiciones óptimas se observaron las películas mediante microscopía óptica y bajo la lámpara UV (365 nm), esto permitió verificar que el depósito se haya llevado cabo exitosamente, ya que por la naturaleza química y morfológica del material no se pudo observar dicho depósito bajo la luz visible. Después de realizar la inspección se encontró que las condiciones que mostraron un depósito aceptable fueron a 20 V, 90 segundos. La figura 24b muestra imágenes donde se puede observar la película bajo luz visible y bajo la luz UV, así como el FTO sin depósito; por tanto, se puede observar una emisión homogénea correspondiente al depósito.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante SEM (figura 24c, 22d) y las imágenes muestran una morfología similar a las observadas en la dispersión, sin embargo, existen áreas donde hay depósito y algunas zonas donde se observa el sustrato (FTO). Esto puede deberse a que hay partículas de menor tamaño que emiten luz y que no se alcanzan a apreciar bajo la microscopía de barrido. Se observan también regiones donde sólo se alcanzaron a depositar partículas muy pequeñas. En otras zonas se observa gran cantidad de partículas de mayor tamaño y también hay regiones donde se observa el sustrato sin depósito. Esto indica que estudios posteriores enfocados en el depósito del material por electroforesis son aún necesarios para optimizar la preparación de las películas.

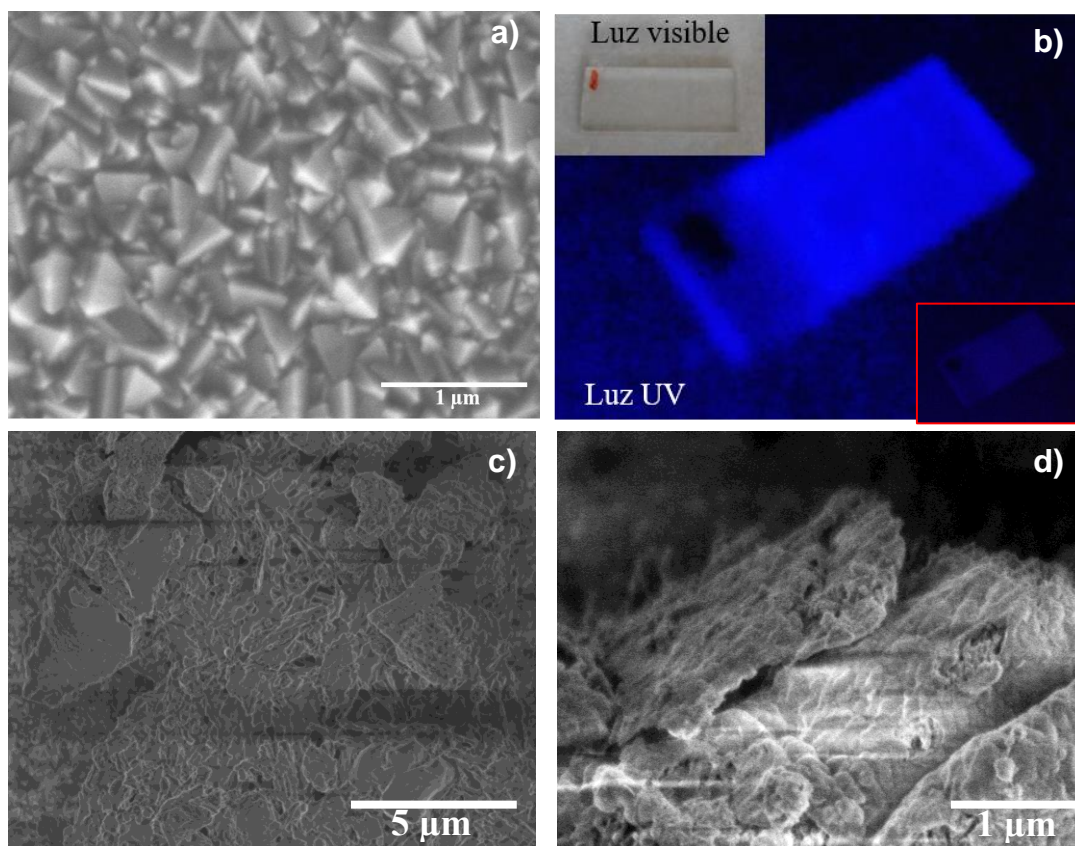


Figura 24. a) Imagen SEM de FTO, b) imagen de película de FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bajo luz visible / luz UV y FTO bajo luz UV, c y d) imágenes SEM de película $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Se caracterizaron las propiedades ópticas de las películas mediante espectroscopia de UV-vis y el espectro correspondiente se presenta en la figura 25a, éste mostró una absorción máxima a 372 nm muy similar a las propiedades ópticas del material de origen de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Esto sugiere que durante el depósito de la película pudo ocurrir un re-apilamiento de las láminas o se llevó a cabo principalmente el depósito de partículas grandes.

La figura 25b muestra el espectro Raman correspondiente a la película y es muy similar al que mostró la dispersión de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a 25 minutos.

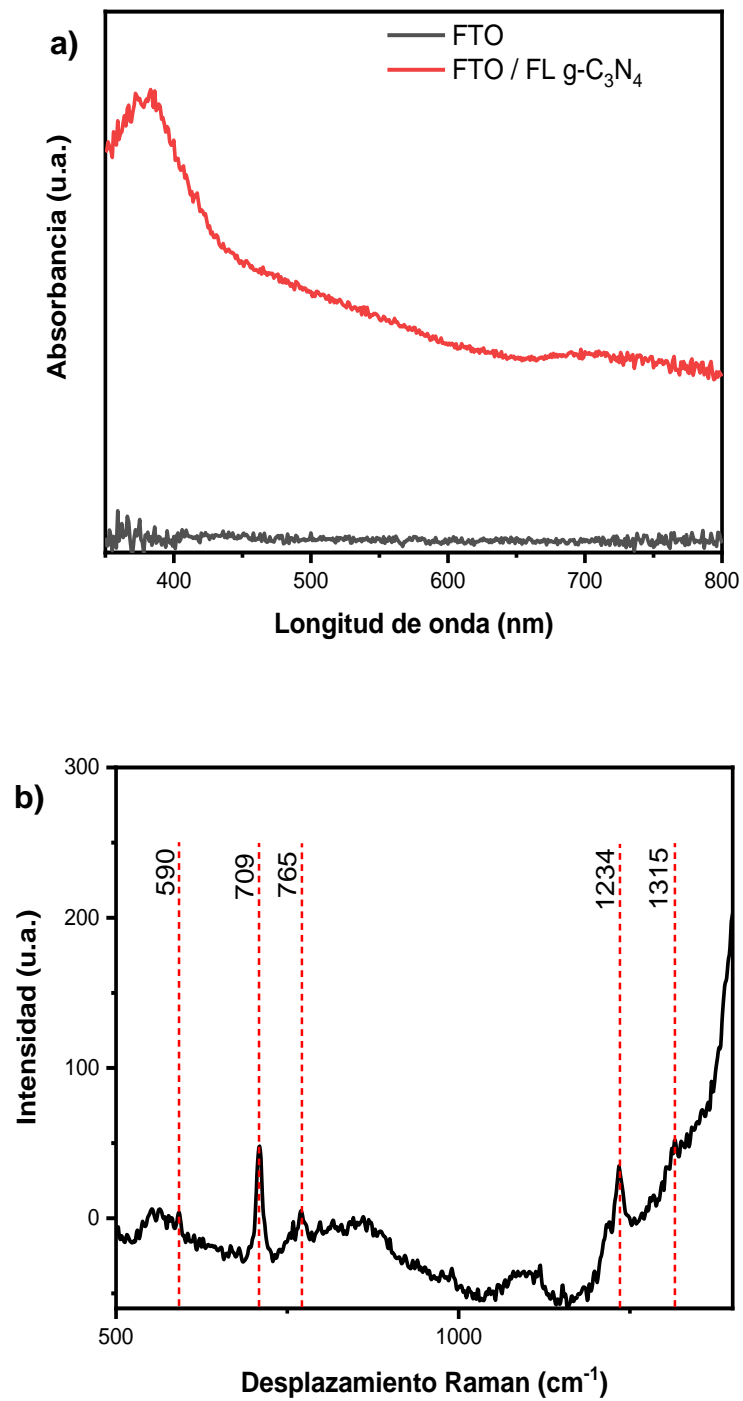


Figura 25. a) Espectro UV de película FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$; b) espectro Raman de película de FL $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Se estudió también la estructura química del material después del depósito electroforético mediante XPS. En el espectro de baja resolución (figura 24a) se observó que presenta una composición similar a la muestra de origen (FL g-C₃N₄). Sin embargo, los resultados del análisis del espectro de alta resolución de C1s (figura 26a) muestra diferencias al espectro de la dispersión (t=25 min). La relación de intensidades entre el pico que corresponde al C-C (284.5 eV) y la intensidad del pico de la especie N-C=N en un anillo aromático (287.9 eV) es mayor que en el espectro de la dispersión (figura 26b). Esto puede deberse a que, durante el depósito de la película, ésta se modificó con especies de carbono ya sea por una descomposición de material o adsorción física de carbono del medio y del ambiente. Esto contribuyen al incremento de la intensidad del pico, ya que estas especies tienen una energía de enlace (BE) de 284.8 eV. Aunque la descomposición del material durante electrodeposición puede ser una opción ya que las vacancias que rodean al nitrógeno son inestables y pueden reaccionar de manera rápida al voltaje aplicado, provocando así que se debilitaran esos enlaces, los resultados de Raman y de las propiedades ópticas muestran que la estructura del material no sufre cambios significativos durante el depósito. Sin embargo, la cantidad de material y la poca homogeneidad de la película pueden afectar el análisis, ya que la región donde se lleva a cabo puede haber coincidido con el electrodo desnudo, obteniéndose una contribución alta de carbono adventicio. Para poder llenar una capa completamente, puede ser que se requieran más ciclos de depósito electroforético utilizando la película como electrodo y lograr el recubrimiento deseado.

Se llevó a cabo el análisis del espectro de N1s, el cual es muy similar al de la muestra original de la dispersión, con los componentes de las especies en C-N=C, N-(C)₃, C-N-H y la relación de intensidades también se conserva. Lo que sugiere que no hubo cambio en la estructura del material solo una modificación del material principalmente en los bordes de las láminas pero que la estructura química del material se conserva descartando la descomposición del FL g-C₃N₄ durante el depósito electroforético.

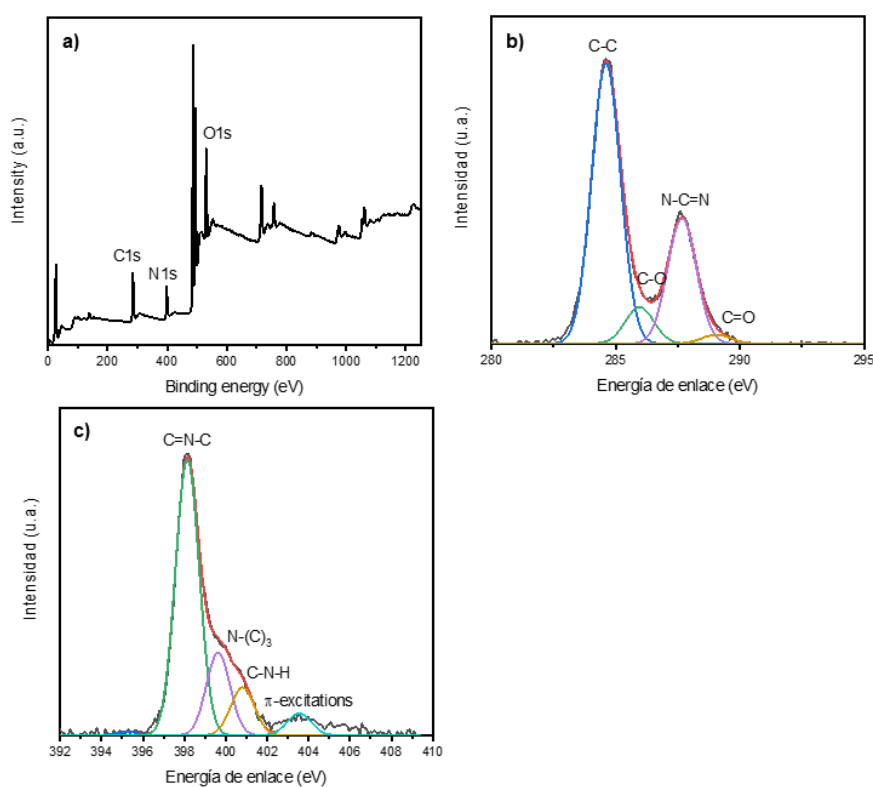


Figura 26. Análisis de XPS de película de FL g-C₃N₄: a) survey, b) alta resolución de C1s y c) alta resolución de N1s.

3.6 Estudio del desempeño de las películas de FL g-C₃N₄ depositadas sobre FTO mediante electroforesis como sustratos para SERS libre de metal.

Se llevaron a cabo estudios del desempeño en SERS utilizando la película de FL g-C₃N₄ depositada sobre FTO como sustrato y se tomaron como moléculas modelo diferentes colorantes. Se encontró que la mejor señal se obtuvo para el azul de metileno. Se llevo a cabo un estudio variando la concentración del colorante y los espectros obtenidos se presentan en la figura 27. Se puede observar que en las concentraciones estudiadas se alcanzan a detectar todas las bandas relacionadas con las vibraciones moleculares características del azul de metileno. Después de realizar los cálculos correspondientes se obtuvo un límite de detección de 1×10^{-5} y un factor de mejoramiento de 3.48×10^2 . Para realizar el cálculo se utilizó como referencia el pico de mayor intensidad que fue de 1623 cm^{-1} . Estos resultados se encuentran dentro de los valores reportados para sustratos de SERS libre de metal [10, 13], lo cual corrobora el potencial uso de estos materiales para la detección de moléculas orgánicas.

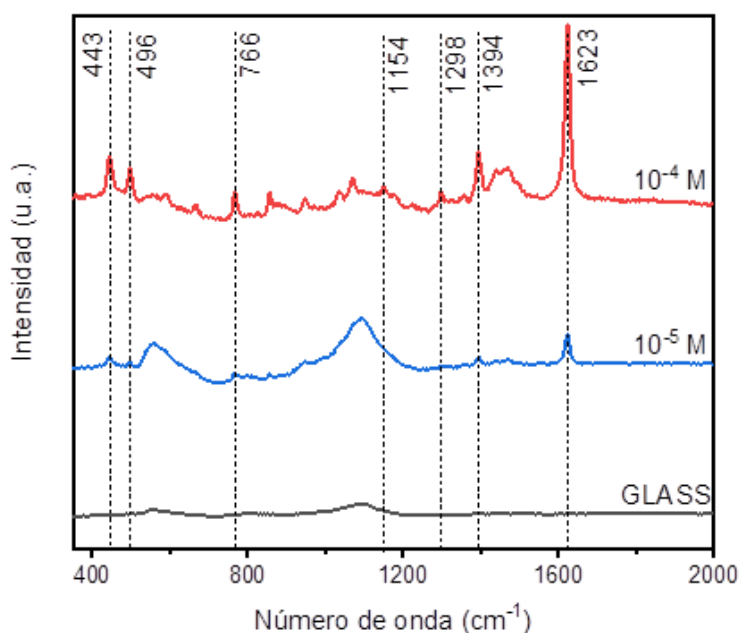


Figura 27. Estudio SERS.

Debido que se trata de un conductor tipo n, es decir, que el electrón es el portador mayoritario, se facilita que pase a la banda de conducción de una forma que se requiere de una energía menor. Dicha característica hace posible que se vea favorecido el estudio, en esta ocasión, el azul de metileno se trata de una molécula catiónica [8] y la carga superficial del g-C₃N₄ es negativa, existe una interacción electrostática entre los dos materiales que permite anclar el analito al sustrato para poder llevar a cabo la detección. Sin embargo, se realizaron experimentos adicionales con otra molécula catiónica la cual no resultó en un mejoramiento de la señal. Esto confirma además, que el azul de metileno formó interacciones tipo π con el g-C₃N₄ para poder llevar a cabo la detección y actuar bajo mecanismo químico como lo menciona la literatura [9]. Estos resultados muestran que el sustrato de FTO/ FL g-C₃N₄ fue específico para la molécula de azul de metileno en la detección por SERS.

CONCLUSIONES

Se logró la exfoliación y obtención de FL g-C₃N₄ mediante el tratamiento mecánico utilizando alto esfuerzo de corte.

Los resultados de TEM demuestran que el método permite la obtención de FL de una manera simple. La nula generación de desechos y tiempos cortos de obtención del material demuestran que esta técnica es muy eficiente en comparación con las reportadas.

La obtención de FL g-C₃N₄ fue demostrada mediante el efecto de confinamiento cuántico observado en el material debido a la disminución del número de láminas. Esto se corroboró mediante el cambio en las propiedades ópticas de absorción y el incremento del band gap de 2.53 eV para el g-C₃N₄ de origen a 2.63 eV para FL g-C₃N₄.

El tratamiento mecánico modificó principalmente la morfología del material, tanto el tamaño lateral de las láminas como el número de capas apiladas.

La microestructura cristalina se conservó observándose solo modificación en la adsorción de especies oxigenadas por la generación de defectos, bordes e incremento del área superficial.

25 minutos de tratamiento mecánico fue el mínimo para la obtención de FL g-C₃N₄ con características y propiedades óptimas de acuerdo con los resultados obtenidos y comparado con lo reportado en la literatura.

Se obtuvo una película de las FL g-C₃N₄ sobre FTO mediante la técnica de electroforesis.

El depósito electroforético no modificó la microestructura del material.

La película de FTO/FL g-C₃N₄ presentó resultados prometedores en el uso como sustrato para SERS libre de metal con un factor de mejoramiento de 10² en la detección específica de azul de metileno.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

Durante la preparación de las FL g-C₃N₄ es posible llevar a cabo estudios adicionales en solución utilizando surfactantes o solventes polares para evitar aglomeración del material exfoliado. De tal manera que se pueda obtener mayor cantidad de material exfoliado.

Para incrementar la producción de FL g-C₃N₄ realizar estudios variando la concentración en la dispersión original concentración (mg/mL) del bulk.

Desarrollar materiales híbridos con la película de FL g-C₃N₄ como base para incorporar nanopartículas con la cual aumente el factor de mejoramiento y el límite de detección.

Uno de los retos que se presentaron fue determinar el número de láminas presentes en cada exfoliación, por ello se recomienda, para tener resultados más precisos, un estudio detallado de Raman en el que haya una relación entre bandas que permita determinar el número de láminas presentes.

BIBLIOGRAFÍA

1. McDonagh, C., C.S. Burke, and B.D. MacCraith, *Optical Chemical Sensors*. Chemical Reviews, 2008. **108**(2): p. 400-422.
2. Bumbrah, G. S. and R. M. Sharma, *Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse*. Egyptian Journal of Forensic Sciences, 2016. **6**(3): 209-215.
3. Fleischmann, M., P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chemical Physics Letters, 1974. **26**(2): p. 163-166.
4. Yamada, H., Y. Yamamoto, and N. Tani, *Surface-enhanced raman scattering (SERS) of adsorbed molecules on smooth surfaces of metals and a metal oxide*. Chemical Physics Letters, 1982. **86**(4): p. 397-400.
5. Yamada, H. and Y. Yamamoto, *Surface enhanced Raman scattering (SERS) of chemisorbed species on various kinds of metals and semiconductors*. Surface Science, 1983. **134**(1): p. 71-90.
6. Tan, X., et al., *Noble-Metal-Free Materials for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection*. ChemPhysChem, 2016. **17**(17): p. 2630-2639.
7. Lee, H.K., et al., *Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials*. Chemical Society Reviews, 2019. **48**(3): p. 731-756.

8. Rodríguez-Torres, M.d.P., L.A. Díaz-Torres, and S. Romero-Servin, *Heparin assisted photochemical synthesis of gold nanoparticles and their performance as SERS substrates*. International journal of molecular sciences, 2014. **15**(10): p. 19239-19252.
9. Jiang, J., et al., *Use of Single-Layer g-C₃N₄/Ag Hybrids for Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Scientific Reports, 2016. **6**(1): p. 34599.
10. Silver, A., et al., *Chemical and Bio Sensing Using Graphene-Enhanced Raman Spectroscopy*. Nanomaterials, 2019. **9**(4).
11. Jiang, F. and Y.-L. Hsieh, *Synthesis of Cellulose Nanofibril Bound Silver Nanoprism for Surface Enhanced Raman Scattering*. Biomacromolecules, 2014. **15**(10): p. 3608-3616.
12. Zheng, Z., et al., *Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation*. Nature Communications, 2017. **8**(1): p. 1993.
13. Ling, X., et al., *Can Graphene be used as a Substrate for Raman Enhancement?* Nano Letters, 2010. **10**(2): p. 553-561.
14. Huh, S., et al., *UV/Ozone-Oxidized Large-Scale Graphene Platform with Large Chemical Enhancement in Surface-Enhanced Raman Scattering*. ACS Nano, 2011. **5**(12): p. 9799-9806.
15. Yu, X., et al., *Tuning Chemical Enhancement of SERS by Controlling the Chemical Reduction of Graphene Oxide Nanosheets*. ACS Nano, 2011. **5**(2): p. 952-958.

16. Liu, D., et al., *Raman enhancement on ultra-clean graphene quantum dots produced by quasi-equilibrium plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Nature Communications, 2018. **9**(1): p. 193.
17. Cao, S., et al., *Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride*. Advanced Materials, 2015. **27**(13): p. 2150-2176.
18. Thomas, A., et al., *Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(41): p. 4893-4908.
19. Wen, J., et al., *A review on g-C₃N₄-based photocatalysts*. Applied Surface Science, 2017. **391**: p. 72-123.
20. She, X., et al., *Exfoliated graphene-like carbon nitride in organic solvents: enhanced photocatalytic activity and highly selective and sensitive sensor for the detection of trace amounts of Cu²⁺*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(8): p. 2563-2570.
21. Du, A., et al., *Hybrid Graphene and Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite: Gap Opening, Electron–Hole Puddle, Interfacial Charge Transfer, and Enhanced Visible Light Response*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(9): p. 4393-4397.
22. Niu, P., et al., *Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(22): p. 4763-4770.
23. Inagaki, M., et al., *Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials*. Carbon, 2019. **141**: p. 580-607.

24. Ma, Y., et al., *A simple process to prepare few-layer g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic activities*. Applied Surface Science, 2015. **358**: p. 246-251.
25. Xu, H., et al., *WO₃ nanorod photocatalysts decorated with few-layer g-C₃N₄ nanosheets: controllable synthesis and photocatalytic mechanism research*. RSC Advances, 2016. **6**(83): p. 80193-80200.
26. Ma, R., et al., *Preparation of highly dispersed WO₃/few layer g-C₃N₄ and its enhancement of catalytic oxidative desulfurization activity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019. **572**: p. 250-258.
27. Hu, K., et al., *One-step synthesis of few layers g-C₃N₄ with suitable band structure and enhanced photocatalytic activities*. Chemical Physics Letters, 2019. **732**: p. 136613.
28. Kang, S., et al., *Fast flash frozen synthesis of holey few-layer g-C₃N₄ with high enhancement of photocatalytic reactive oxygen species evolution under visible light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **211**: p. 266-274.
29. Niu, L., et al., *Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation*. Small, 2016. **12**(3): p. 272-293.
30. Paton, K.R., et al., *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*. Nature Materials, 2014. **13**(6): p. 624-630.

31. Yuan, H., et al., *High efficiency shear exfoliation for producing high-quality, few-layered MoS₂ nanosheets in a green ethanol/water system*. RSC Advances, 2016. **6**(86): p. 82763-82773.
32. Patterson, A.L., *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. Physical Review, 1939. **56**(10): p. 978-982.
33. Viezbicke, B.D., et al., *Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system*. physica status solidi (b), 2015. **252**(8): p. 1700-1710.
34. Wang, A., et al., *Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs*. Nano-Micro Letters, 2017. **9**(4): p. 47.
35. Xia, P., et al., *Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(7): p. 3230-3238.
36. Ma, H., Z. Shen, et al., *Understanding the exfoliation and dispersion of MoS₂ nanosheets in pure water*. Journal of Colloid and Interface Science, 2018 **517**: 204-212.
37. Ayán-Varela, M., et al., *Investigating the Dispersion Behavior in Solvents, Biocompatibility, and Use as Support for Highly Efficient Metal Catalysts of Exfoliated Graphitic Carbon Nitride*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(43): p. 24032-24045.
38. Lin, Q., et al., *Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light*

- photocatalytic activities*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **163**: p. 135-142.
39. Fan, C., et al., *Graphitic carbon nitride nanosheets obtained by liquid stripping as efficient photocatalysts under visible light*. RSC Advances, 2017. **7**(59): p. 37185-37193.
40. Jiang, J., L. Ou-yang, et al., *Dependence of electronic structure of g-C₃N₄ on the layer number of its nanosheets: A study by Raman spectroscopy coupled with first-principles calculations*. Carbon, 2014 **80**: 213-221.
41. Su, F.-Y., et al., *Carbon Self-Doping Induced Activation of $n-\pi^*$ Electronic Transitions of g-C₃N₄ Nanosheets for Efficient Photocatalytic H₂ Evolution*. ChemCatChem, 2016. **8**(22): p. 3527-3535.
42. Ma, L., et al., *A simple melamine-assisted exfoliation of polymeric graphitic carbon nitrides for highly efficient hydrogen production from water under visible light*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(44): p. 22404-22412.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Diagrama de clasificación de sensores químicos.....	1
2. Esquema representativo de la técnica de SERS y de los factores presentes en la técnica.....	4
3. Vista 2D y 3D de la estructura del g-C ₃ N ₄	7
4. FL g-C ₃ N ₄ obtenidas a través de la exfoliación química.....	9
5. Síntesis de FL g-C ₃ N ₄ por exfoliación térmica.....	10
6. Imágenes TEM de FL g-C ₃ N ₄ a partir de: a) melamina, b) urea.....	11
7. Exfoliación por nitrógeno líquido.....	11
8. Alto esfuerzo de cizalladura para la obtención de grafeno.....	12
9. Exfoliación por cizalladura del MoS ₂	13
10. Representación de la melamina antes del tratamiento térmico y el bulk g-C ₃ N ₄ obtenido.....	17
11. Representación de la técnica de electroforesis.....	18
12. Preparación de muestra para el estudio SERS.....	23
13. Difractogramas: a) bulk y b) FL g-C ₃ N ₄	26
14. Imágenes de SEM del bulk y FL g-C ₃ N ₄ obtenidas a diferentes tiempos.....	28
15. Bulk: a) imagen TEM, b) HRTEM, c) SAED; FL g-C ₃ N ₄ a 25 minutos: d) imagen TEM, e) HRTEM, f) SAED; FL g-C ₃ N ₄ a 60 minutos: g) imagen TEM, h) HRTEM, i) SAED.....	30
16. Imágenes de TEM a 60 minutos.....	30
17. Survey de bulk y FL g-C ₃ N ₄ obtenidas en diferentes tiempos.....	32
18. Alta resolución de C1s de bulk y FL g-C ₃ N ₄	33
19. Alta resolución de N1s de bulk y FL g-C ₃ N ₄ , y su representación en la estructura g-C ₃ N ₄	34
20. Espectro Raman de bulk y FL g-C ₃ N ₄ a diferentes tiempos.....	36

21. Espectro FT-IR de material en bulk y FL g-C ₃ N ₄	37
22. Espectro UV-Vis: a) g-C ₃ N ₄ y su respectivo band gap, b) FL g-C ₃ N ₄ a diferentes tiempos.....	39
23. a) Espectro UV a 25 minutos de exfoliación y su respectivo band gap; b) Espectro de FL g-C ₃ N ₄ a 25 minutos.....	41
24. a) Imagen SEM de FTO, b) imagen de película de FL g-C ₃ N ₄ bajo luz visible / luz UV y FTO bajo luz UV, c y d) imágenes SEM de película g-C ₃ N ₄	43
25. a) Espectro UV de película FL g-C ₃ N ₄ ; b) espectro Raman de película de few layers.....	44
26. Análisis de XPS de película de FL g-C ₃ N ₄ : a) survey, b) alta resolución de C1s y c) alta resolución de N1s.....	46
27. Estudio SERS.....	47

NOMENCLATURA

g-C₃N₄. Nitrato de carbono grafitico.

FL (few layer). Parcialmente exfoliado o pocas capas.

SERS. Dispersión Raman de superficie mejorada.

AEF. Factor de mejoramiento analítico.

LCD. Límite de detección calculada.

FTO. Óxido de estaño dopado con flúor.

APÉNDICE

La tabla A1 muestra los datos utilizados para calcular el número de láminas de acuerdo con la ecuación Scherrer. Debido a que la técnica de preparación presentó reepilación por las monocapas aplicadas sobre el sustrato, los resultados obtenidos aparentemente no presentaron tendencia. Se utilizó el valor FWHM que arrojó los datos del PeakFit y el ángulo de difracción que se presentaron en el difractograma, la longitud de onda utilizada (1.54158 Å).

	β (rad)	k	λ (nm)	$\cos \Theta$	d (nm)	# láminas
10 min	0.04630228	0.9	0.154184	0.9715	3.084868365	9.491903
60 min	0.017618675	0.9	0.154184	0.9711	8.110443623	24.95521
Bulk	0.021485648	0.9	0.154184	0.9711	6.65073133	20.46379

Tabla A1. Número de láminas utilizando la ecuación de Scherrer.

La tabla A2 muestra el porcentaje de área de las diferentes especies de carbono que se mostraron al deconvolucionar. Se deduce que el carbonilo está asociado a la absorción del oxígeno del ambiente, mientras que la especie C-O (marcado en recuadro rojo) incrementa de una manera más notoria, esto se puede deber a la forma en que se lleva a cabo el proceso de exfoliación por alto esfuerzo.

	Porcentaje de especies de carbono			
	C-C (284.6)	C-O (285.9)	C-N (287.9)	C=O (289.3)
Bulk	15.02	4.39	71.42	9.15
10 min	41	12.4	43.53	2.98
20 min	31.07	10.6	55.7	2.58
25 min	26.9	7.18	63.13	2.76
35 min	25.6	7.94	62.59	2.94
45 min	34.16	9.39	53.69	2.74
60 min	24.48	7.2	65.09	3.22

Tabla A2. Porcentaje de las especies de carbono presentes en el bulk y en diferentes tiempos de exfoliación.